UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTE DE PHARMACIE

ANNÉE 1941-1942 N° 302

Contribution à l'Étude du Pouvoir Réducteur des Sucres sur le Complexe ACÉTATE CUIVRIQUE ACÉTIQUE (Liqueur de Barfoed)

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 20 Juin 1942
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Mohamed Mostafa EL HADDAD
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :
M. Ch. LAPP, Professeur, Président
M. GUILLAUME, Professeur } Juges
M. P. CORDIER, Professeur }

1941

IMPRIMERIES MONT-LOUIS
57, RUE BLATIN, 57
CLERMONT-FERRAND

UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTE DE PHARMACIE

ANNÉE 1941-1942 N° 302

Contribution à l'Étude du Pouvoir Réducteur des Sucres sur le Complexe ACÉTATE CUIVRIQUE ACÉTIQUE (Liqueur de Barfoed)

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 20 Juin 1942
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Mohamed Mostafa EL HADDAD

Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :
M. Ch. LAPP, Professeur, Président
M. GUILLAUME, Professeur } Juges
M. P. CORDIER, Professeur }

IMPRIMERIES MONT-LOUIS
57, RUE BLATIN, 57
CLERMONT-FERRAND

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✿, C. ❁
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✿
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ❁, ⚕, ✿

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ✿, C. ❁	Bactériologie.
	LAVIALLE, ✻, I. ✿, ❁	Botanique.
	VOLMAR, ✻ I. ✿.	Chimie organique.
	GUILLAUME, ✻, ⚕, I. ✿, ❁..	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✿	Chimie analytique.
	CORDIER, ✿	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✿, ❁	Matière médicale.

MAITRE DE CONFERENCE

M.	DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

COURS COMPLEMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie.
	LAPP	Physique.
	PRELOT	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ✻, ⚕, I. ✿	Chimie pharmaceutique.
	Mᵉ LALLEMAND, ✿	Chimie et Physique.
	JÆGER	Histoire naturelle.
	LEDOUX	Bactériologie et Parasitologie.

UNIVERSITE DE CLERMONT

ECOLE DE PLEIN EXERCICE
DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

DIRECTEUR

M. J. CASTAIGNE, C. ✻, I. ✪ .... Membre associé national de l'Académie de Médecine.

SECTION DE PHARMACIE

PROFESSEURS

MM.	L. BERT, I. ✪	Chimie biologique.
Mme	L. BLANQUET, ✻, I. ✪	Physique.
MM.	P. FEBVRE, ✪	Pharmacie galénique.
	J.-B. FOURNIER, I. ✪	Matière médicale.
	M.-D. GAUTHIER, I. ✪	Chimie.
	M. LEVADOUX, O. ✻, I. ✪..	Hydrologie.
	P. MORNAC, I. ✪	Bactériologie et Hygiène.
	R. VAURS, ✪	Zoologie et Parasitologie.

PROFESSEUR SUPPLEANT

M. G. DASTUGUE ..... Histoire naturelle.

COURS COMPLEMENTAIRE

MM.	P. FEBVRE	Pharmacie chimique.
	D. GAUTHIER	Chimie minérale.
	LESCŒUR	Toxicologie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	BEAU, ✪	Physique.
	DORIER, ✪	Chimie biologique.
	VERGNE, I. ✪	Micrographie.

SECRETAIRE

M. G. CUVIER, I. ✪

A mon Maître et Président de Thèse

Monsieur le Professeur Ch. LAPP

Professeur de Chimie Analytique et de Toxicologie
Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Témoignage de ma vive reconnaissance.

A mes Juges

Monsieur le Professeur GUILLAUME

Professeur de Pharmacie Galenique
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Monsieur le Professeur P. CORDIER

Professeur de Pharmacie Chimique
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Hommage de profonde gratitude.

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

Qu'elle veuille bien, en témoignage de mon profond amour, trouver dans cet exposé le fruit de ma préparation professionnelle.

A mon Frère Kotb

Qui a su éveiller en moi le goût de la profession pharmaceutique,

Et dont les conseils m'ont ouvert la voie de ma profession.

Je lui dédie ce modeste travail, en espérant que cette thèse si longuement attendue soit pour lui, grâce à son inépuisable indulgence, une petite compensation à tous ses sacrifices et à son fraternel dévouement.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543525_0080

A mes Sœurs et à mes Frères

En témoignage de ma vive affection

A mes Cousins

En gage de ma profonde reconnaissance.

A celle qui deviendra plus tard
mon épouse bien-aimée

A ceux qui me sont fidèles et chers

J'adresse mes remerciements et mes souvenirs les plus sincères.

AVANT-PROPOS

Dans les pages qui suivent, nous exposerons les résultats de nos recherches. Toutefois, avant d'entreprendre l'étude du sujet que nous avons tenté de traiter, nous tenons à marquer notre profonde gratitude à tous nos maîtres. Ce faisant, nous voulons moins suivre la voie tracée par une vieille tradition, que laisser parler nos sentiments à l'égard de Ceux dont l'enseignement si fécond nous a enrichi et auprès desquels nous avons toujours rencontré tant de compréhension et de bienveillance.

A notre cher Maître et Président de Thèse, Monsieur le Professeur Ch. Lapp, nous adressons l'expression de notre très vive et respectueuse reconnaissancce. Nous ne saurions oublier l'honneur qu'il nous fit en nous accueillant dans son laboratoire ; nous ne saurions oublier la richesse de son enseignement, la haute autorité de ses conseils. Ses leçons, sa rare compétence nous ont été précieux tout au cours de nos travaux et de nos recherches, tandis que la confiance et l'amitié qu'il a bien voulu nous témoigner, nous ont soutenu et aidé. Compter parmi ses élèves demeurera pour nous un honneur insigne. Qu'il en trouve ici, l'assurance, avec celui de notre vive admiration et de notre dévouement.

Nos remerciements sincères vont également à Monsieur Guillaume et à Monsieur le Professeur Cordier. En acceptant de faire partie du jury appelé à se prononcer sur notre thèse, en voulant bien s'intéresser à notre modeste étude, ils nous ont profondément touché.

Nous prions en outre, tous nos Maîtres de croire à notre reconnaissance très profonde. Loin de la France hospitalière nous garderons le souvenir de notre fidèle admiration.

Celle-ci ira tout particulièrement à Monsieur le Doyen Sartory, si accueillant et si compréhensif. Nous sommes et resterons fiers d'avoir appartenu à cette Faculté qu'il dirige d'une façon si magistrale et brillante.

Nous remercions aussi Monsieur Hasselmann, pour les conseils qu'il nous a fournis au cours de notre travail.

Nous ne voulons pas oublier enfin nos amis et camarades français. Parmi eux, nous avons vécu de longs jours, mais le fait que nous étions loin de notre Patrie a été adouci par l'ambiance et le milieu sympathiques et amicaux créés par notre entourage.

Nous avons trouvé, du reste, en France tout ce à quoi nous aspirions en venant parachever nos études dans une de ses Universités : science, sans doute, mais aussi vie amicale et spirituelle. Nous avons connu la France dans ses heures prospères, nous l'avons connue dans ses heures sombres, et elle ne nous a jamais déçu. Son souvenir restera en nous très vivace. Notre affection lui est acquise, et nous formons des vœux pour que, très vite, elle rayonne à nouveau dans le monde entier, pour que, très vite, elle retrouve la place et le rang qui doivent être les siens.

INTRODUCTION

On utilise en analyse diverses liqueurs oxydantes à base de cuivre en sels cuivriques qui sont destinées à être réduites par les sucres réducteurs : glucose, lévulose, lactose. Ces liqueurs oxydantes appartiennent à plusieurs catégories dans lesquelles nous pourrons distinguer des liqueurs cuivriques fortement basiques comme la liqueur de *Fehling*, une liqueur d'acidité moyenne voisine de la neutralité comme la liqueur d'*Ost*, une liqueur nettement acide par l'acide acétique : la liqueur de **Barfoed**.

Ni la liqueur de *Fehling*, ni les nombreuses liqueurs que les auteurs ont proposées : celles de *Violette*, de *Pasteur*, de *Deniges*, de *Bertrand*, ne donnent une réduction proportionnelle au poids de sucre. La quantité d'oxydule de cuivre précipité dépend à la fois de la nature du sucre et des conditions expérimentales. La liqueur de *Fehling*, dont on se sert à l'ébullition, offre un phénomène de réduction instantanée ; pour d'autres liqueurs, au contraire, celle d'*Ost*, par exemple, étudiée par *Moussa*, (1) la liqueur de **Barfoed** employée déjà par un certain nombre d'auteurs, offrent des réductions qui dépendent beaucoup du temps.

Nous nous sommes proposés dans le présent travail d'étudier ces changements de la réduction en liqueur acide. Nos études se divisent en cinq parties : dans la première, nous exposons les généralités concernant la réduction des divers sucres ; dans la seconde partie, le résumé de notre documentation sur la liqueur de **Barfoed** ; dans la troisième partie, nous exposons nos travaux personnels sur les monoses et les bioses ; dans la quatrième partie, nous étudions l'influence de la température sur la marche de la réduction ; dans la cinquième partie, nous exposons les résultats de nos recherches; dans la sixième partie nous indiquons la composition d'un complexe salicylé cuivrique réduit à Ph o.

Nous espérons, par ce travail expérimental avoir contribué à apporter une notion nouvelle sur le détail de cette opération encore si obscure de la réduction des sels cuivriques par les sucres réducteurs.

PREMIERE PARTIE

POUVOIR REDUCTEUR DES DIVERS SUCRES

Chapitre I

LES LIQUEURS OXYDANTES DES SUCRES

Le pouvoir réducteur du sucre en solution pourrait être comme la plupart de ses constantes physiques et chimiques, une grandeur bien déterminée et caractéristique. On n'a jamais pu parler d'un pouvoir réducteur spécifique en raison de ce fait que les conditions de la réduction et que la substance sur laquelle cette réduction s'exerce diffèrent selon les techniques expérimentales.

Les métaux lourds dans leurs sels sont la plupart du temps réductibles par les sucres : l'argent, l'or, le bismuth sont réduits et on a tiré de ce fait des techniques de laboratoire pour des dosages. Les sels de cuivre, en raison de leur commodité, sont le plus souvent employés, particulièrement dans la vieille liqueur de *Fehling*, qui fait l'objet d'usages journaliers dans tous les laboratoires d'analyse.

Rappelons les propriétés physico-chimiques de cette liqueur.

La méthode de dosage des sucres par les liqueurs alcalines a d'abord été indiquée par *Vogel* (1815), puis successivement étudiée par *Trommer* (1841), *Barreswill* (1843), *Schwartz* (1849). *Fehling* et *Soxhlet* ont surtout précisé les conditions d'emploi du réactif pour obtenir des résultats satisfaisants.

Les principales liqueurs cupro-tartriques qui, en dehors de celles de *Fehling*, sont employées dans les laboratoires, sont celles de *Pasteur* et *Violette* ; elles possèdent une altérabilité relative. La première est obtenue en faisant dissoudre séparément dans l'eau distillée :

— 130 gr. hydroxyde Na en plaques
— 105 gr. acide tartrique
— 80 gr. hydroxyde de K en plaques
— 40 gr. sulfate de Cu pur.

— On mélange et on complète à un litre.

Le principe de la méthode cuprométrique de dosage des sucres est basé sur le fait que lorsqu'il sont traités par des substances qui possèdent des fonctions aldéhydiques ou cétoniques, les sels cuivriques en solutions alcalines ou acides oxydent celles-ci et sont réduits eux-mêmes à l'état d'oxyde cuivreux rouge qui précipite. Pendant ce temps, la solution cuivrique devient incolore.

Les méthodes volumétriques sont basées sur ces observations. On détermine le volume de la solution sucrée, donc la quantité de sucre suffisante pour réduire un volume donné de la solution cupro-alcaline, le terme de la réduction étant donné par la décoloration complète du réactif cuprique.

On conserve parfois le réactif en 2 solutions séparément inaltérables, que l'on mélange au moment du besoin : voici leur composition :

FEHLING : *Solution A.*

Dissoudre, dans l'eau distillée, environ 500 cm3 : sulfate de cuivre 35 gr. ; ajouter 5 cc. de SO^4H^2 pur et chauffer en agitant, jusqu'à dissolution totale. Après refroidissement, compléter à 1 litre.

Solution B.

Dissoudre à chaud 150 gr. de sel de *Seignette* pur dans un demi-litre d'eau. Après dissolution et refroidissement ajouter 300 cc. de lessive de soude à 36° Baumé non carbonatée; compléter à 1 litre.

10 cc. de solution A additionnés de 10 cc. de solution B donnent une liqueur d'un beau bleu qui est décolorée à l'ébullition par 5 ctgr. de sucre.

La liqueur de *Fehling* ne se conserve pas. Les auteurs ont recherché tout d abord des solutions stables ; c'est ainsi que *Violette, Pasteur* ont proposé diverses formules.

Une autre préoccupation des chimistes a été de rechercher une formule dans laquelle il y aurait proportionnalité entre la quantité d'oxydule de cuivre précipité et la quantité de sucre mise en jeu. Ce but n'a jamais pu être atteint. Les techniques les plus délicates et les plus modernes — celle de *Bertrand,* par exemple — renoncent définitivement à résoudre ce problème : on se contente d'un tableau de correspondance entre le poids d'oxydule de cuivre et le poids de sucre.

Dans la technique de *Bertrand,* on s'arrange de façon à opérer toujours dans un grand excès de liqueur de *Fehling* et la mesure porte sur le poids d'oxydule précipité, à l'inverse de la primitive technique de *Fehling* dans laquelle on élimine la totalité du cuivre contenu dans la liqueur.

L'intérêt de cette méthode est que la réduction est instantanée pour les sucres doués de fonctions aldéhydiques et cétoniques donc directement réducteurs ; d'autres sucres, comme le saccharose, ne sont pas réducteurs. Les chimistes analystes ont profité de cette distinction pour en tirer une méthode de

dosage des sucres réducteurs existant primitivement dans une solution, puis des sucres réducteurs que l'on peut obtenir en hydrolysant les polyoses non directement réductibles.

Remarquons que le pouvoir réducteur pour un gramme de ces sucres change d'un sucre à l'autre. S'il n'est pas possible d'exprimer d'une manière générale le pouvoir réducteur spécifique du sucre, il est cependant possible au moyen d'une comparaison de se rendre compte si le sucre considéré est aussi réducteur ou beaucoup moins réducteur que le glucose lui-même. On exprime ainsi ce qu'on pourrait convenir d'appeler *le pouvoir réducteur relatif.*

En utilisant la réduction de la liqueur de *Fehling* (formule *Deniges*), mais en faisant des mesures de tension électrique *Wurtz* (2) on a pu évaluer également le pouvoir réducteur relatif de divers sucres. Les chiffres qu'il trouve diffèrent assez nettement pour certains sucres de ceux que l'on peut tirer de la méthode de *Bertrand* ou de la méthode de *Fehling*. Mais, en général, les écarts sont faibles. Nous avons quelques raisons de penser que la méthode électrométrique de *Wurtz* donne un résultat plus complet que les méthodes chimiques, qu'elle s'adresse à la totalité du cuivre cuivrique (*Fehling*), ou à la totalité du sucre en Cu^2O. (*Bertrand*).

Il résulte donc de cette brève analyse que les solutions de tartrate complexe cuivrique, en milieu fortement alcalin, permettent de partager les sucres en deux catégories : aldéhylique et cétonique réducteurs, les autres n'étant pas directement réducteurs.

D'autres liqueurs, différant par leur composition et par leur acidité, ont été imaginées par les chimistes dans le but d'obtenir une distinction entre divers sucres réducteurs.

Les travaux de *Moussa* sur la liqueur d'*Ost*, qui est un complexe carbonique, bicarbonique, cuivrique, nous ont servi de modèle pour le présent travail.

Moussa à la suite de ses prédécesseurs (*Ost, Salagni* et *Fineschi*) a étudié le complexe cuivrique en milieu carbonique dans le but d'aider à la distinction entre le fructose et le glucose.

Les auteurs précité avaient constaté que dans des conditions expérimentales bien déterminées, à 48°5 et au bout de 2 heures et demi, le fructose donnait une importante réduction alors que le glucose semblait sans action. *Moussa* a pu constater qu'en réalité, au bout d'un temps suffisamment long, tous les sucres réduisent d'une manière presque identique la liqueur d'*Ost*.

Le graphique publié à la page 41 de sa thèse montre seulement que la *vitesse de réduction* diffère beaucoup d'un sucre à l'autre, surtout dans la première heure.

La vitesse initiale de réduction du complexe cuivrique par le lévulose est beaucoup plus considérable que celle du glucose ou du lactose; celle du maltose étant nulle, la réduction par le maltose ne se déclanche qu'au bout d'une heure de contact.

Il y a donc, comme premier résultat de son travail, ce fait très important que même parmi les sucres réducteurs la liqueur d'*Ost* permet de faire de très nettes distinctions, ce qui n'était pas possible avec la liqueur de *Fehling*.

En étudiant de plus près le problème de la réduction par le lévulose, qui semble effectivement être le réducteur de choix de ce complexe, *Moussa* a pu montrer que la réduction se fait en deux temps.

La vitesse de réduction, très grande au début, se ralentit peu à peu, mais sa vitesse reprend au bout de la troisième heure de contact pour tendre finalement vers une limite qui ne change plus, même au bout de plusieurs heures, même au bout de 30 heures de contact.

L'opération chimique semble donc se présenter sous deux aspects successifs différents. Une première réaction semble mettre en jeu 5 électrons et conduit à un corps inconnu **A** avec une vitesse de réaction **K**, puis le corps **A** ainsi formé étant lui-même réducteur, en captant encore 5 électrons se transforme avec une vitesse K^1 pour donner un troisième corps **B** encore réducteur capable lui-même en fixant 2 électrons et avec la vitesse K^2 de donner finalement des corps C^1 et C^2 eux-mêmes non réducteurs. Dans ces conditions on explique, par l'intervention successive des corps **A, B, C**, se transforment avec les vitesses **K**, K^1, K^2, les différences de forme de la courbe de réduction du lévulose avec le temps.

Moussa a donc pu montrer que la réduction du complexe carbonique se produit d'une manière différente avec les différents sucres, le réducteur de choix étant le lévulose.

L'analyse mathématique des courbes de réduction par les autres sucres n'a pas conduit à des résultats ni aussi simples, ni aussi typiques.

Chapitre II

LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION ET LE P.H.

Les équilibres d'oxydo-réduction, qui mettent en jeu la forme oxydée et la forme réduite des substances qui se prêtent à de tels équilibres par le jeu supplémentaire d'une autre réaction produisant ou absorbant des électrons, sont sous la dépendance du PH de la solution.

Les théories devenues tout à fait classiques de ces équilibres nous disent que pour une molécule mettant en jeu un électron, une variation d'*une unité du PH* se traduit par un déplacement de soixante millivolts de la courbe donnant la tension rédox de ces équilibres.

La théorie de ces phénomènes est exposée dans les ouvrages spéciaux :

Quand il s'agit de réactions d'oxydo-réduction ne donnant pas des équilibres vrais, c'est-à-dire soit réaction de pseudo-équilibres, soit réaction irréversible, l'influence du PH se manifeste de la même manière. Il importe donc toutes les fois qu'il y a lieu d'étudier une réaction d'oxydo-réduction de bien définir les conditions dans lesquelles on opère.

D'une manière générale, les auteurs déterminent à priori le PH de la liqueur en expérience et le PH du réactif qui doit intervenir et s'arrangent de manière à rendre ces deux PH tout à fait égaux. Dans ces conditions, la mesure de la tension électrique au cours de la réaction rédox n'est pas troublée par une variation du PH.

Dans le cas qui nous occupe ici de la réduction des sucres, nous sommes à l'abri de toute cause d'erreur du fait de la grande alcalinité dans la liqueur de *Fehling* et de la grande quantité de carbonate dans la liquer d'*Ost*. Nous pouvons considérer que dans ces deux cas, le PH des solutions reste constant. Sans que nous ayons pu disposer d'un appareillage permettant des mesures, nous pouvons raisonnablement fixer le PH de la liqueur de Fehling au-desssus de 14 et le PH de la liqueur d'*Ost* compris entre 8 et 9.

La liqueur de **Barfoed** qui fait l'objet du présent travail, est une solution d'acétate de cuivre acétique dont nous parlerons plus loin

Chapitre III

DIFFERENCE ENTRE LES SUCRES POUVOIR REDUCTEUR SPECIFIQUE ET TRACES DES COURBES AVEC LA LIQUEUR D'OST

La liqueur d'*Ost* est formée par un mélange de carbonate neutre de potassium, carbonate acide de potassium et sulfate de cuivre.

A l'ébullition, cette liqueur peut être réduite par les monoses. La réduction par les bioses se faisant d'une manière beaucoup plus lente, certains auteurs se sont servis de cette propriété pour faire un dosage spécial des monoses en présence de bioses, mais il leur a fallu, pour cela, préciser avec soin les conditions expérimentales de durée de l'opération et de température.

Moussa, dans son travail de recherche, a tenté d'élucider l'action de divers facteurs : la température, le temps, la concentration et la nature des sucres.

La technique qu'il a employée se rapproche un peu de celle de *Bertrand*, c'est-à-dire qu'une fois la réduction obtenue, l'oxydule de cuivre a été recueilli, dissous dans la solution de sulfate ferrique et le sulfate ferreux formé a été titré par la technique classique par le permanganate de potassium.

Effets de la température. — Un thermostat, réglable à un degré près, a permis de maintenir la température du mélange de la liqueur d'*Ost* et de la solution sucrée pendant tout le temps désirable de l'ordre de 5 heures.

Les mesures ont été faites de demi-heure en demi-heure, en opérant avec 10 tubes à la fois et en faisant les dosages dans un tube prélevé à chaque demi-heure.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : 10 cm3 de liqueur d'*Ost* sont mélangés à 3 cm3 d'une solution sucrée contenant des quantités de l'ordre de 10 ou 20 mgr. de sucre

En opérant avec du lévulose qui, d'après les auteurs, était le sucre le plus sensible à ce genre de liqueur oxydante, *Moussa* a trouvé qu'à des températures assez basses (30°), la réduction croît lentement avec la température sans qu'il ait pu atteindre expérimentalement une limite ; la concavité de la courbe est dirigée vers le haut.

A 100°, au contraire, la réduction progresse très rapidement et au bout de quatre heures la limite est pratiquement atteinte; la concavité de la courbe est dirigée vers le bas.

Pour une température intermédiaire (47°), la réduction se fait suivant une courbe lentement ascendante — presque rectiligne — et dont on devine qu'elle se rapproche lentement d'une limite.

Par conséquent, selon la température où l'on opère, le mode de réduction est très variable. En approfondissant cette question, *Moussa* a trouvé un phénomène curieux qui consiste en un véritable renversement de l'allure de la réduction entre 47 et 100°. La courbe tracée à 70°, par exemple, présente d'abord un stade où la vitesse de réduction diminue. La courbe semble tendre vers une limite qui serait moitié de celle que l'on obtiendrait à 100°. Au bout de deux heures, la vitesse de réduction reprend et, cette fois, la courbe tend pratiquement vers la même limite qu'à 100°. Cette allure tout à fait remarquable de la courbe a attiré l'attention de *Moussa* sur la nature des différents sucres qui ont fait alors l'objet d'études complémentaires.

Une question s'est posée de savoir si la limite à 30° et la limite à 100° étaient les mêmes. L'expérience a été poursuivie avec le lévulose pendant 30 heures à 30°. La limite n'est pas encore atteinte, mais les courbes se rapprochent beaucoup de la limite à 100°. On se rend compte que, au bout d'un temps de l'ordre de quelques jours, la réduction donnera certainement le même nombre qu'à 100°. La limite est pratiquement atteinte à 47° au bout de 25 heures et comme nous l'avons vu, au bout de 4 heures à 100° ; nous arrivons donc à ce résultat important que la sensibilité de la liqueur d'*Ost* pour le lévulose se traduit par la même quantité de cuivre réduit, à condition toutefois qu'on ait la patience d'attendre assez longtemps.

Les études ont été faites sur l'effet de la concentration, au moyen du lévulose et à la température assez favorable de 55°. Des essais ont été faits avec des quantités de sucre mises en jeu allant de 6,5 jusqu'à 50 mgr. Les expériences montrent que l'augmentation de la quantité de sucre fonctionne à peu près comme une élévation de température. Cependant, pour des quantités de l'ordre de 50 mgr. le mécanisme du phénomène devenait certainement différent parce qu'on se rapprochait alors de la précipitation totale du cuivre par le sucre, ce qui n'était pas une bonne condition de travail. Dans toutes les expériences qui précèdent, en effet, et dans toutes celles qui suivent, on a toujours pris garde très soigneusement à ce qu'il y ait toujours un excès de complexe cuivrique au-dessus de l'oxydule de cuivre.

Après le lévulose, c'est le glucose qui a fait l'objet d'investigations analogues

La courbe de réduction pour le glucose se présente plutôt comme une courbe à limite. On peut deviner un faible changement de courbure, mais, en gros, le phénomène paraît plus simple que dans le cas du lévulose.

Les études ont gagné ensuite parmi les monoses : le galactose ; parmi les bioses : le maltose et le lactose. La plupart

de ces sucres présentent, comme le glucose, une courbe de réduction en forme de S. Il n'y a donc pas de renversement de la vitesse comme pour le lévulose. Quant au maltose, la réduction ne débute qu'au bout d'une heure de contact et la courbe de réduction se présente presque comme une droite.

Ces observations, parfaitement d'accord avec les conditions expérimentales fixées par les auteurs qui ont voulu faire de la liqueur d'*Ost* une liqueur de choix pour le dosage spécial du lévulose, à l'exclusion des autres sucres, montrent donc que cette technique ne peut être employée que dans les conditions telles que le lévulose seul ait le temps de manifester son pouvoir réducteur, alors que pour les autres sucres la réduction s'amorce beaucoup plus lentement et même pas du tout comme dans le cas du maltose.

Nous reviendrons sur ce point plus amplement dans la seconde partie, mais il convenait de fixer tout de suite, par comparaison, le PH approché de cette solution.

Les mesures ne sont pas possibles au moyen du montage à l'électrode d'antimoine dont nous disposions car dans une solution aussi fortement acide l'antimoine est attaqué par le cuivre présent, mais nous avons pu mesurer le PH de la solution d'acide acétique seule : nous l'avons trouvé égal à 2,8. Nous dirons plus tard comment se fait la réaction de réduction.

Nous avons pris des précautions pour que l'acide acétique ne quitte pas la solution, même à 100°. Nous avons donc tout lieu de penser que le complexe de **Barfoed**, qui est de l'acétate de cuivre acétique, garde un PH constant pendant toute la durée de la réduction.

Chapitre IV

SUCRES EVOLUES ET SUCRES NON EVOLUES

En étudiant l'oxydation des sucres par des solutions telles que le ferro-cyanure de potassium, plusieurs auteurs, en particulier *Wurmser* (3), ont trouvé que l'oxydation des sucres ne peut pas correspondre directement et immédiatement à un équilibre chimique.

Il faut tout d'abord se placer dans des conditions expérimentales extrêmement strictes, de façon à ce que les potentiels rédox des solutions sucrées, qui s'établissent très lentement, ne puissent être perturbés par l'oxygène de l'air.

Il a donc fallu avoir recours à des dispositifs expérimentaux très délicats pour que les tensions des liquides et, notamment, pour que l'obtention du potentiel limite corresponde à une grandeur qui ait un sens au point de vue physico-chimique.

Wurmser a montré qu'une solution de glucide finit par prendre un potentiel limite au bout d'un temps d'évolution qui peut être variable de quelques minutes à quelques mois, selon l'alcalinité et la température. La stabilité des liquides est parfaite si le PH reste constant.

Les mesures ont été faites avec un grand nombre de sucres : xylose, arabinose, lactose, galactose, maltose, glucose.

Wurmser a trouvé que le potentiel d'oxydo-réduction pour tous ces sucres est proportionnel au PH de la solution ; qu'il correspond à une tension d'hydrogène RH^2 indépendante du PH et dépendant de la température suivant une loi théorique bien connue.

Ce qui peut paraître surprenant, c'est que des sucres aussi divers que le glucose, l'arabinose, le maltose, le xylose présentent les mêmes propriétés physico-chimiques lorsque leur évolution est terminée ?...

Quand on compare la diversité d'action de ces sucres dans une réaction irréversible vis-à-vis des solutions oxydantes *(Fehling, Ost,* **Barfoed)** on ne peut s'empêcher d'être surpris de constater que les sucres évolués aient des propriétés physico-chimiques identiques.

Ces faits expérimentaux sont incontestables ; il faut admettre que les méthodes chimiques de réduction sont sensibles à des propriétés des sucres différentes de celles qui sont mises en jeu dans les techniques physico-chimiques, ce qui paraît en somme assez peu probable. On peut penser aussi qu'un système réversible, dérivé de glucides évolués, est nettement différent des sucres primitifs. Un xylose évolué, un maltose évolué pourraient fort bien n'offrir que des rapports d'origine avec les sucres primitifs.

Quoi qu'il en soit de ce point de vue nous nous sommes proposés de rechercher dans un milieu acide, la différence de comportement des sucres réducteurs et non réducteurs vis-à-vis de la liqueur de *Fehling* ou bien des sucres ayant des propriétés nettement différentes les unes des autres vis-à-vis de la liqueur de **Barfoed.**

Nous reprenons en somme avec une solution réductible cuivrique de PH plus bas, les mesures faites par *Moussa* dans une région voisine de la neutralité.

Il est difficile de se faire une idée des raisons pour lesquelles les sucres se comportent d'une manière tellement différente vis-à-vis de certaines substances réductibles. On pourrait penser tout d'abord à l'acidité de la molécule sucrée, différente pour chaque sucre. On sait, en effet, que la dissociation des molécules sucrées restant cependant petite, il est possible d'en évaluer la grandeur par diverses techniques.

On peut diviser les sucres en plusieurs catégories : les glycols dont la constante de dissociation est de l'ordre de 9.10^{-13}, les sucres C^6 qui sont de l'ordre de $5\ 10^{-13}$, et enfin les sucres en C^{12} dont la constante de dissociation n'est que de l'ordre de 1.10^{-13}.

Le tableau suivant donne les valeurs admises pour ces constantes de dissociation :

Glucose	K	=	1,4. 10^{-13}
Levulose		=	9,2. 10^{-13}
Galactose		=	10. 10^{-13}

Pour les sucres en C^{12}, comme le saccharose, la constante de dissociation est la suivante :

Saccharose	K^1	=	1,3. 10^{-13}
Saccharose	K^2	=	0,3. 10^{-13}
Lactose		=	10. 10^{-13}
Maltose		=	7. 10^{-13}

Comme il y a des différences assez nettes entre les chiffres et comme ces différences peuvent être sensibles malgré leur petitesse, il est cependant difficile d'admettre que le galactose et le lactose puissent présenter une si grande différence de pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur d'*Ost* ou de la liqueur de **Barfoed** avec le maltose. Il faut donc chercher ailleurs l'explication de ces diverses actions. Il est probable qu'on doit la trouver dans la structure même de la molécule et dans la possibilité que les chaînes carbonées des sucres peuvent avoir selon leur structure de donner facilement ou non des débris qui peuvent être eux-mêmes réducteurs ou qui peuvent ne pas l'être. On a vu en effet dans les recherches de *Moussa* sur la liqueur d'*Ost* que le comportement du lévulose peut s'expliquer par la succession de deux réactions très différentes l'une de l'autre.

Nous verrons au cours du présent travail qu'il en est de même pour le lévulose, probablement aussi pour le galactose et pour le glucose, mais seulement dans certaines conditions

DEUXIEME PARTIE

LA LIQUEUR DE BARFOED

Chapitre I

COMPOSITION

La liqueur de **Barfoed** (4) a fait l'objet d'un nombre déjà importants de travaux par *Moescher*, (5) *Ruizand* (6) qui ont consacré leurs efforts à des applications pratiques. *Seiben* (7) a songé à utiliser cette liqueur pour doser le glucose en présence du maltose ; c'est qu'en effet la liqueur de **Barfoed,** qui est une solution d'acétate neutre de cuivre dans l'eau acidulée par de l'acide acétique, n'est réduite que par les monoses (glucose, lévulose, galactose) qui donnent un précipité d'oxydule de cuivre.

Les bioses : maltose et lactose (réducteurs de la liqueur de *Fehling)* ne sont pas réducteurs de cette liqueur.

Des difficultés expérimentales, en particulier la précipitation d'un sel basique, ont causé à *Seiben* d'importantes difficultés : il était obligé, en effet, de chauffer au bain-marie à 40° la solution en tube scellé pendant trois jours. Cette technique, assurément irréprochable en ce qui concerne la constance des solutions en réaction, en particulier en ce qui concerne la volatilité de l'acide acétique, s'est montrée sans application pratique en raison des difficultés de son emploi.

La liqueur de **Barfoed** se prépare de la manière suivante : on dissout 20 gr. d'acétate de cuivre dans 300 cc. d'eau ; on ajoute 7,5 cc. d'acide acétique cristallisable et on filtre.

La quantité d'acide acétique doit être bien choisie : trop faible, il se précipite de l'acétate basique de cuivre et non de l'oxydule Cu^2O. La réduction n'est donc pas correcte.

Le Grand (8) a songé à employer la liqueur de **Barfoed** à l'ébullition dans des conditions comparables à la technique de *Bertrand ;* l'ébullition est maintenue exactement pendant

trois minutes en opérant avec 15 cm^3 de liqueur de **Barfoed** et 5 cm^3 de solution sucrée contenant au plus 100 mgr. de sucre réducteur.

L'auteur propose de jeter la solution sur le filtre de *Bertrand*, de redissoudre l'oxydule de cuivre dans le sulfate ferrique et de terminer le dosage selon la technique classique par le permanganate de potassium.

L'auteur a appliqué cette technique à un mélange d'un sucre réducteur et de maltose ou de lactose, en comparant le dosage de l'ensemble de ces sucres par la liqueur de *Fehling* tout d'abord, qui est réduite par les uns et les autres des sucres sus-indiqués et en utilisant ensuite le résultat du dosage par la méthode de **Barfoed.** L'auteur a imaginé une technique permettant d'effectuer des dosages systématiques. Pour cela, une table des poids de cuivre précipités sous forme d'oxydule, permet de calculer le poids de sucre contenu dans la liqueur

Le Grand a donc établi, au moyen de la liqueur de **Barfoed,** des tables en tous points comparables aux tables de *Bertrand*

Quelques remarques importantes ont été faites par *Le Grand*. Un chauffage trop prolongé, en particulier, peut produire la précipitation d'un sel basique par départ de l'acide acétique ; nous avons, dans toutes nos opérations, pris tous les soins voulus pour éviter cet accident.

Nous avons, en effet, opéré dans de gros tubes à essai de 2 centimètres de diamètre, 22 centimètres de longueur, fermés par un bon bouchon portant un tube de verre de 6 mm. de diamètre et 30 centimètres de longueur. Ce tube de verre fonctionnait comme réfrigérant à reflux empêchant l'acide acétique d'être entraîné par la vapeur d'eau pendant toutes nos opérations.

L'auteur signale également le danger de la présence d'un sel alcalin ou alcalino-terreux produisant comme on peut bien s'y attendre à priori une précipitation de sels basiques. Enfin, il signale que l'augmentation de l'acidité de la solution empêche la précipitation de l'oxydule de cuivre. Cette remarque a été pour nous extrêmement importante ; elle montre que la réduction de l'acétate de cuivre acétique n'est possible que dans un domaine de PH bien déterminé. Nous avons regretté de ne pas posséder l'appareillage qui nous aurait permis de mesurer avec précision l'acidité, c'est-à-dire le PH de ce complexe cuivrique. L'évaluation que nous avons faite de PH égale 2,8 peut être entachée d'une erreur de l'ordre de 1/2 unité PH.

L'auteur a constaté, parallèlement d'ailleurs à ce qui se passe pour la liqueur de *Bertrand*, que si l'on change le volume total de la solution ou si l'on change dans des limites assez grandes les proportions relatives de sucre et de liqueur, la quantité d'oxydule de cuivre précipité est variable.

Cette observation, comme nous venons de le dire, valable également pour la liqueur de *Bertrand*, montre que si l'on opère en milieu fortement alcalin ou en milieu relativement

acide, la réaction de précipitation de l'ion cuivrique par les sucres réducteurs reste une opération compliquée. Autrement dit, nous n'avions à priori aucun espoir de trouver des relations plus simples en travaillant avec la liqueur de **Barfoed** qu'avec la liqueur d'*Ost*.

Pour nous, cependant, s'est posé tout d'abord le problème de la documentation. Il s'agissait de savoir suivant quelles règles et suivant quelles lois les sucres réducteurs pouvaient fonctionner vis-à-vis d'une solution cuivrique acide. D'autre part, nous verrons qu'au cours de ce travail, il nous a été possible de faire plusieurs observations importantes fixant les conditions de cette réaction irréversible d'oxydo-réduction.

Morgenstern (9) a effectué des essais de façon à mettre en jeu l'acétate de cuivre vis-à-vis du saccharose. Il a constaté ce qu'on pouvait penser à priori, que l'acidité de la liqueur de **Barfoed** provoque l'hydrolyse du saccharose et pour y pallier, il a proposé d'abaisser cette acidité au moyen d''un tampon comme le glycocolle.

Dans ces conditions, le saccharose n'est nullement hydrolysé ; par contre, le complexe cuivrique continue à être détruit par le sucre interverti.

Cet auteur a proposé de modifier comme il suit le réactif de **Barfoed** : à 20 cm³ de solution d'acétate de cuivre au 1/15 contenant seulement 0,5/00 d'acide acétique, il ajoute 2 gr. d'acétate de soude et 0,10 à 0,15 gr. de glycocolle. A cette solution, il ajoute ensuite 20 cm³ de solution sucrée et chauffe le tout pendant cinq minutes au bain-marie bouillant.

Nous devons noter cette modification intéressante de la technique de **Barfoed.** La suppression de l'acidité libre et le tamponnage de la solution par le glycocolle enlèvent le danger d'hydrolyse du saccharose, tout en laissant la possibilité de la réduction par le sucre interverti ordinaire. Ceci nous montre que le passage de la liqueur de **Barfoed** dans un milieu tamponné vers PH 8 à 9 par l'effet du glycocolle a ramené les conditions de la réduction à un PH beacoup plus élevé. Nous nous rapprochons des conditions de la réduction dans la liqueur d'*Ost*.

Grosfilley (10) en reprenant la méthode expérimentale de *Le Grand* et celle de *Nottin*, a employé la liqueur de **Barfoed** pour un dosage simultané du glucose et du maltose.

Nottin, en 1924, a trouvé que le pouvoir réducteur du maltose était beaucoup plus petit que celui du glucose vis-à-vis de la liqueur de **Barfoed** : un poids de maltose égal à 1 ne réduit pas plus qu'un poids de glucose égal à 0,07.

$$\varphi \text{ (Barfoed)} = G + 0.07\ M$$

Une deuxième opération de dosage par la technique de *Bertrand* permet d'écrire une deuxième équation en se basant sur ce fait que, pour des valeurs moyennes, le pouvoir réducteur relatif du maltose est de 0,572.

$$\varphi \text{ (Bertrand)} = G + 0{,}572\ M$$

De ces deux expressions, il est facile de calculer le glucose

G et le maltose M. On voit donc que par cette technique *Nottin* a pensé simplement à doser le sucre réducteur glucose et maltose par la technique de *Bertrand*, alors que *Le Grand* les dosait par la technique de *Fehling*.

Grosfilley, dans son travail, en reprenant les expériences de *Nottin*, a constaté que *Le Grand* avait lui-même d'ailleurs déjà signalé que la durée d'ébullition et, en général, le temps interviennent énormément dans la quantité de cuivre précipité. Il propose une durée d'ébullition de deux minutes en travaillant avec 15 cm^3 de liqueur de **Barfoed**, 5 cm^3 de solution sucrée comptant au plus 100 mgr. de sucre réducteur.

Cette analyse des travaux faits par d'autres auteurs qui, pour la plupart, sont des techniciens de l'analyse des matières alimentaires, nous a donc permis d'établir à priori les conditions dans lesquelles nous devions nous placer pour travailler raisonnablement avec la liqueur de **Barfoed**.

Chapitre II

TECHNIQUE D'EMPLOI

Nous inspirant de ces travaux, nous avons procédé à l'analyse de la réaction d'oxydo-réduction au moyen de la quantité d'oxydule de cuivre précipité. Nous pensons que cette technique, imitée de *Bertrand*, est celle qui pouvait nous permettre de suivre avec le plus de rigueur le détail de la réduction, soit en fonction du temps, soit en fonction de la température.

Nous avons divisé notre travail en deux séries de mesures. Suivant les indications des auteurs, nous avons laissé agir *le facteur temps* sur des mélanges de liqueur de **Barfoed** et de solution sucrée, maintenus à 100° pendant plusieurs heures. Dans une autre partie de notre travail, nous avons répété les mêmes opérations, mais à des températures inférieures à 100°.

Pour étudier un sucre déterminé : le glucose, le galactose, le maltose, etc., nous avons utilisé, selon les circonstances, des solutions à 0 5 ; 2 ; 5 ; 10 ; et même à 20 0/00.

Nous avons opéré systématiquement avec dix tubes à essai, dans lesquels nous avons placé dans chacun d'entre eux 5 cm^3 de liqueur de **Barfoed** et 5 cm^3 de solution sucrée.

Ces dix tubes à essai, chauffés au préalable, ont reçu les solutions — chauffées elles-mêmes au préalable — de façon à ce que l'origine des temps de contact entre les solutions soit bien déterminée.

Puis les dix tubes ont été plongés tous ensemble, soit dans un bain-marie à 100°, soit dans un thermostat dont la température avait été réglée à l'avance à 60°, 70° ou 80°.

Au bout d'une demi-heure, nous avons retiré le premier tube. Nous avons dosé l'oxydule de cuivre précipité par la technique de *Bertrand*. Nous avons répété l'opération au bout d'une heure, une heure et demie, deux heures, donc en général notre cycle de recherches ne s'est arrêté, pour tous les sucres, qu'au bout de cinq heures.

Dans certaines circonstances, la limite de la variation de précipitation de l'oxydule de cuivre était atteinte au bout de quelques heures. Dans d'autres circonstances, au contraire, la réaction était visiblement très loin d'être terminée, même au bout de cinq heures.

Afin de connaître la limite de la réaction nécessaire pour les calculs ultérieurs, nous avons alors prolongé l'expérience

de façon à ce que la température de 100° soit maintenue constante pendant les temps de dix et même vingt heures. En répétant les mesures, nous avons constaté qu'au bout de ce temps la précipitation de l'oxydule de cuivre ne variait plus.

Suivant la technique de *Bertrand*, le précipité d'oxydule de cuivre a été reçu dans un filtre en verre fritté et nous avons redissous, avec toutes les précautions désirables, ce précipité dans la solution de sulfate ferrique.

Finalement, nous avons dosé l'oxydule de cuivre par le permanganate de potassium. *Un cm³ de permanganate correspondait à 9,77 mgr. de cuivre.*

Nous aurions pu transformer, dans toutes nos courbes et dans tous nos graphiques, les cm³ de permanganate de potassium en mgr. de cuivre. Cette opération ne présentant aucun intérêt immédiat, ni pratique, ni théorique, nous avons laissé à nos résultats la forme primitive de leur expression en cm³ de permanganate de potassium.

Le lecteur, s'il le désire, n'aura aucune peine à transformer le cm³ sur les graphiques en mgr. de cuivre au moyen du coefficient que nous venons de donner.

CHAPITRE III

LE THERMOSTAT ET LES TUBES

Nous avons été obligés comme *Moussa*, d'utiliser un thermostat, quoique la sensibilité de la liqueur de **Barfoed** soit beaucoup moins grande que celle de la liqueur d'*Ost*, nous avons constaté, en général, qu'aux températures inférieures à 60° aucune réduction ne se produit.

Le thermostat que nous avons utilisé nous permettait d'avoir une température constante à 1° près pendant plusieurs heures.

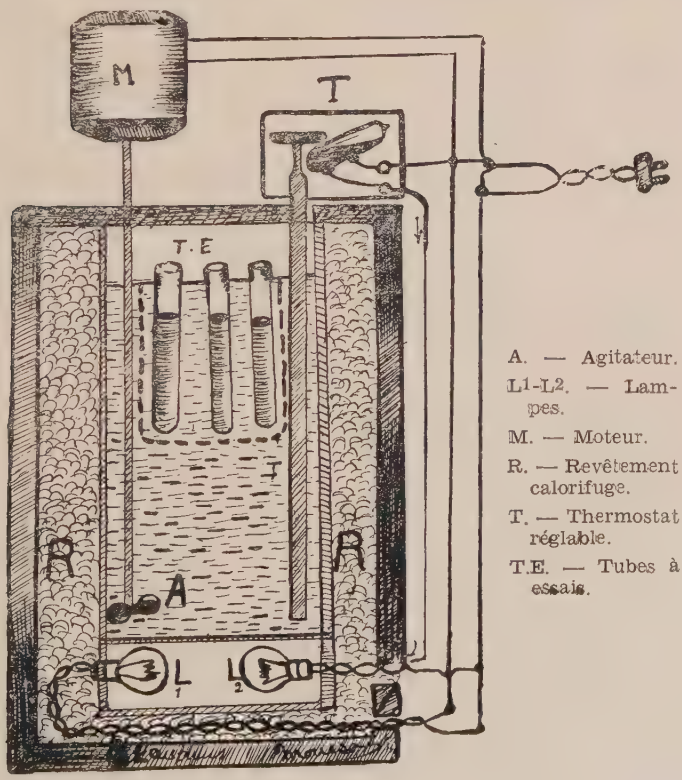


FIGURE 1

Une grande boîte métallique (fig. 1) de 30 cm de diamètre, divisée en deux compartiments superposés, est soigneusement calorifugée avec de la sciure de bois R, le tout est contenu dans une grande caisse en bois.

Le compartiment supérieur de la boîte métallique, d'une contenance de 6 litres environ, est destiné à recevoir l'eau que l'on a portée au préalable à la température voulue, et ceci pour aller plus vite.

Le compartiment inférieur abrite l'appareil de chauffage, constitué par deux lampes dont l'une reste constamment en circuit et dont l'autre dépend du régulateur à mercure qui est immergé dans le compartiment supérieur. Le régulateur T que nous avons employé est constitué, en gros, par une tige métallique dont la dilatation se transmet au moyen de leviers sur un interrupteur à mercure que l'on peut régler pour une température voulue.

Lorsque le courant est coupé, une des deux lampes L^2 est éteinte, la température a tendance à baisser ; à ce moment, par suite de la contraction de la tige métallique, le courant est rétabli, la deuxième lampe se rallume et ainsi de suite.

Un petit moteur M à hélice brasse énergiquement l'eau du thermostat, afin de rendre la température égale à tous les niveaux.

Un thermomètre sensible permet de vérifier que l'on travaille à chaque instant dans les limites de température fixées.

Le grand volume d'eau employé forme volant thermique et permet d'ouvrir le couvercle du thermostat et de retirer un tube sans que l'on observe de variation notable de température.

Les lampes étant choisies pour compenser la déperdition calorifique, leur chaleur aurait été insuffisante pour atteindre rapidement la température de 60-80°. Le bain a donc été préparé par addition d'eau bouillante ; la température une fois atteinte reste remarquablement constante par le jeu des lampes.

Dans le thermostat, nous avons opéré à 70°, 75° et 80°. Pour la température de 100°, nous avons fait appel à un bain-marie dans lequel les tubes étaient simplement immergés dans de l'eau bouillante.

Par leur volume, les tubes nécessitent un certain temps pour atteindre la température choisie ; nous avons donc jugé nécessaire de chauffer au préalable à 80 ou à 100° le tube contenant la liqueur de **Barfoed** pendant un temps suffisant pour qu'il ait atteint la température voulue, puis nous avons ajouté 5 cm^3 de la solution sucrée à un titre convenable, chauffée elle-même au préalable à la même température et nous avons compté le temps à partir de ce moment là.

La concentration des solutions reste donc, comme nous l'avons fait observer, toujours constante et fixée à 10 cm^3. Nous avons également réglé la quantité de sucre de telle manière que le sel de cuivre était toujours nettement en excès.

La technique de *Bertrand* n'est, en effet, utilisable que si la liqueur reste nettement bleue quand la réduction est terminée, ce dont nous nous sommes assurés dans tous les cas.

Il est intéressant de bien préciser la molarité relative des solutions en atomes de cuivre cuivrique et en molécules de sucre. La liqueur d'*Ost* contient, pour 1000 cm³ : 7,98 gr. de sulfate de cuivre. La quantité correspondante de sucre pour une bonne réduction se fait à peu près dans le rapport de 15 atomes de cuivre pour une molécule de sucre. Dans la liqueur de *Fehling*, la composition est telle que 5 atomes de cuivre correspondent à une molécule de sucre. Dans la liqueur *Bertrand*, 40 atomes de cuivre correspondent à une molécule de sucre.

Il s'agit, bien entendu, de grandeurs qui ne sont pas rigoureusement fixes. On sait cependant que si l'on s'écarte d'une proportion relative bien déterminée de sucre et de sel cuivrique, la réduction ne se fait plus ou se fait très mal.

Pour la liqueur de **Barfoed**, 66 gr. d'acétate de cuivre à 2 H_2O sont dissous dans 100 cm³ de solution. La solution est donc 3,34 décimolaire en cuivre.

Les auteurs qui nous ont précédés ont employé 15 cm³ de liqueur contenant 312 m gr. de sucre auxquels ils ont ajouté 5 cm³ de solution sucrée contenant environ 100 m gr. de sucre réducteur. Le volume total étant 20 cm³, la solution contient 15,60 gr. de cuivre par litre ; elle est donc devenue 2,46 décimolaire en cuivre. Quant à la teneur en sucre, elle correspond à un titre de 5 gr. pour 100 ; elle est donc 2,5 centimolaire en sucre.

On voit donc que, *dans la liqueur de* **Barfoed**, 10 *atomes de cuivre correspondent à* 1 *molécule de sucre.*

La molarité relative des solutions est donc conforme au tableau suivant :

TABLEAU I

MOLARITE COMPAREE DES SOLUTIONS CUIVRIQUES OXYDANTES DES SUCRES

Auteurs	*Atomes de cuivre*
Pour une molécule de sucre :	
FEHLING	5
OST	15
BERTRAND	40
BARFOED	10

où l'on voit que la liqueur de **Barfoed** est intermédiaire entre la liqueur d'*Ost* et la liqueur de *Fehling*.

Nous avons utilisé des concentrations un petit peu différentes ; 5 cm^3 de liqueur de **Barfoed** contenant 31,2 m gr. de cuivre sont portés à 10 cm^3 par addition de solution sucrée, ce qui donne une solution M/200 en cuivre. Quant à la solution sucrée, qui est, en général, de 5 p. 1000, elle conduit par la même dilution à une solution qui est M/400 en sucre.

Ce calcul nous montre que dans notre solution deux atomes de cuivre correspondent à une molécule de sucre. Quand nous avons employé une solution à 5 p. 1000 dans une solution à 2 p. 1.000, 5 atomes de cuivre correspondent donc à une molécule de sucre. Nous retombons sur les conditions d'emploi de la liqueur de *Fehling*.

Nous pouvons donc dire, en résumé, que la molarité comparée des solutions que nous avons employées se rapproche des conditions optima d'emploi de la liqueur de *Fehling*

CHAPITRE IV

PROJET DE TRAVAIL

Pour élucider l'action de ces divers facteurs, nous avons étudié tout d'abord les réductions à 100° dans des conditions tout à fait comparables des monoses suivants : glucose, lévulose et galactose. Puis nous étudierons la réduction de bioses constitués par les monoses précédents et directement réducteurs comme le maltose ou le lactose, ou bien non directement réducteurs en solution alcaline comme le saccharose.

Comme nous travaillons avec une liqueur nettement acide dont nous évaluons le PH à 2,8 il s'ensuit que la réduction par ce sucre est possible dans les conditions actuelles.

Nous établirons ensuite la réduction à diverses températures. Pour nous rendre compte de l'importance de ce facteur, nous représentons dans tous les cas les courbes de réduction en portant en abscisses le temps et en ordonnées la quantité de permanganate nécessaire pour le dosage de l'oxydule de cuivre précipité.

TROISIEME PARTIE

REDUCTIONS A 100°

CHAPITRE I

ETUDE DES MONOSES

Rappel de leurs propriétés physico-chimiques essentielles

Nous allons rappeler très brièvement les propriétés essentielles des sucres que nous allons mettre en jeu dans le présent chapitre.

Le glucose ou dextrose est le sucre le plus répandu dans la nature. Ses fonctions essentielles sont les suivantes : une fonction alcool primaire, trois fonctions alcool secondaire dont une à position trans, une fonction oxyde d'amylène. Les propriétés réductrices sont attachées à l'oxhydrile de cette fonction.

Dans le traité de chimie organique de *Grignard*, on trouve la description de l'action oxydante de certaines substances qui, en général, sur le glucose, produisent des réactions d'oxydation laissant la chaîne intacte. On obtient de l'acide gluconique tout seul (monoacide) et de l'acide saccharique (diacide). D'autres oxydants, au contraire, brisent la chaîne en donnant du gaz carbonique, de l'acide formique et de l'acide acétique.

D autres facteurs d'oxydation donnent de l'acide formique, de l'acétal, du glyoxal et du méthylglyoxal.

Donc, rien d'étonnant à ce que les produits d'oxydation soient très compliqués et à ce que les courbes que nous aurons à étudier plus tard soient d'une analyse mathématique assez malaisée.

Dans la solution, on sait par ailleurs que le glucose est formé par la réunion de deux formes différentes en équilibre : le glucose α et le glucose β Il y a lieu de s'attendre à ce que chacune de ces formes ait des propriétés réductrices particulières.

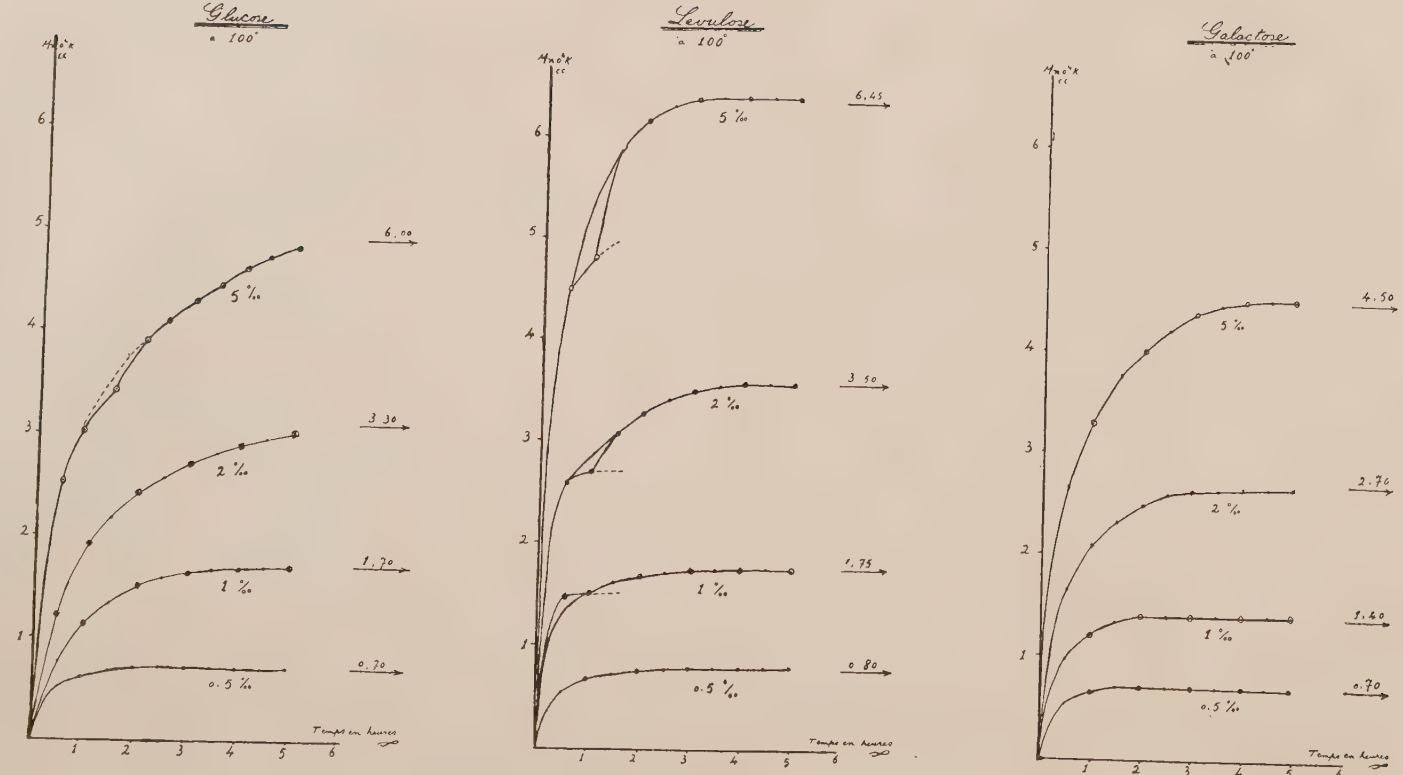

Glucose
à 100°
Levulose
à 100°
Galactose
à 100°
Mmoles
cc
Temps en heures
5 ‰
2 ‰
1 ‰
0.5 ‰
6.00
3.30
1.70
0.70
6.45
3.50
1.75
0.80
4.50
2.70
1.40
0.70

FIGURE 2

Le lévulose ou fructose est celui que nous avons employé sous sa forme stable : c'est un produit commercial. Nous n'avons pas cherché à le purifier d'une manière particulière ; il possède, dans sa formule, une fonction oxyde de butylène.

La fonction réductrice du lévulose est cétonique : l'oxydation de la molécule donne de l'acide glycolique et de l'acide trioxybutyrique.

L'altération de ce sucre donne des acides formique, acétique, lactique.

Le fructose possède également une forme instable : c'est celle qu'on rencontre dans la nature et, en particulier, dans l'intervention du saccharose.

Dans le fructose instable, la fonction oxyde de butylène située en 1-2 dans la forme stable serait, d'après *Haworth*, placée en position 2-3 Il faut donc s'attendre à ce que les propriétés réductrices du fructose instable produit directement par interversion du saccharose et se présentant immédiatement dans la liqueur d'un milieu oxydant, se fassent suivant des lois peut-être différentes de celles que nous serons conduits à reconnaître dans le cas de fructose stable.

Le galactose possède une fonction réductrice aldéhydique.

La forme stable de ce sucre correspond à un pont oxydique en 1-5.

Les courbes de réduction de ces sucres sont représentées dans la *figure* 2. En ce qui concerne le glucose, notre tracé appelle les observations suivantes : les solutions à 0,5 ; 1 et même 2 0/00 sont à peu près à la limite de la réduction au bout de 5 heures ; au contraire la solution à 5 0/00 en est encore très éloignée. L'expérience faite au bout d'un temps long nous a donné comme limite, respectivement pour toutes ces concentrations : 0,7 ; 1,7 ; 3,3 et 6 cm^3 de permanganate de potassium. Pour le glucose, les points se placent très régulièrement sur des courbes continues, sauf pour la courbe à 5 0/00 où l'on observe au bout d'une heure et demie un point qui s'écarte nettement du tracé régulier et l'écart est assurément plus grand que les erreurs expérimentales possibles.

Les tracés du lévulose diffèrent nettement dans leurs formes de ceux du glucose. On observe, en effet, que si la limite pour les solutions est atteinte pratiquement au bout de 3 heures, même pour la solution la plus concentrée, le tracé est loin d'être régulier pour toutes les solutions. Il ne nous paraît pas possible de tracer une courbe continue, car des écarts se présentent, beaucoup plus considérables que les erreurs expérimentales possibles. C'est ainsi que l'on observe une cassure de la courbe au bout de la première heure, ce qui laisse à penser que pour des solutions à 1, 2 et 5 0/00, l'oxydation se produit en deux stades successifs et comme nous l'avons vu précédemment pour le lévulose avec la liqueur d'*Ost*, un phénomène analogue se produit pour la liqueur de *Barfoed*, c'est-à-dire que dans une première phase de l'opération où le luvélose in-

tervient lui-même, la réduction se produit avec une certaine vitesse. Puis, on peut imaginer qu'un des produits de la réaction, doué de propriétés réductrices et dont la concentration augmente au fur et à mesure que celle du lévulose diminue, vient à son tour à entrer en réaction avec une vitesse différente.

Ces transformations modifient simultanément et l'allure de la courbe et la limite terminale de l'opération. On peut, en effet, par la pensée, continuer la courbe correspondant à ce premier stade et admettre l'existence d'une limite correspondant à ce premier stade, limite qui ne peut pratiquement pas être atteinte.

Un des produits de la réaction intervient à son tour, continuant la réduction qui a déjà débuté avec la molécule primitive du lévulose.

Les courbes du galactose se présentent comme celles du glucose. Nous n'observons jamais de cassure, leur allure est parfaitement régulière. Au bout d'un laps de temps de trois heures et demie, les limites sont pratiquement atteintes.

CHAPITRE II

ETUDE DES BIOSES

Le saccharose se dédouble par hydrolyse en glucose et en lévulose. Ce dédoublement, qui s'accompagne de l'interversion du pouvoir rotatoire, est un phénomène bien connu et étudié depuis longtemps. On sait que cette interversion est en rapport avec la concentration en ions H de la solution.

Ce phénomène est perceptible déjà dans de l'eau distillée très pure. Si l'on dissous du saccharose dans de l'eau distillée, la solution n'est pas réductrice, mais au bout de quelques heures elle le devient — d'ailleurs faiblement — et l'on doit attribuer ce phénomène à la concentration quoique très faible mais cependant mesurable de l'eau pure en ions H.

Le dédoublement est d'autant plus rapide que la concentration est plus intense. Les études faites à ce sujet par de nombreux auteurs ont montré que plus la concentration en hydrogène est grande, plus la vitesse d'interversion est elle-même élevée. On a fondé sur cette observation des techniques permettant d'évaluer la force des acides, compte tenu de leur état d'ionisation. Parmi les liqueurs qui ont déjà été étudiées, à savoir liqueur de *Fehling* et liqueur d'*Ost*, aucune ne réduit le saccharose d'une manière notable.

On peut donc considérer que jusqu'à PH 9, ce sucre résiste nettement aux effets de l'hydrolyse.

Il en sera probablement de même ici où nous avons affaire à une solution fortement acide de PH voisin de 3 : le glucose et le lévulose libérés interviendront au moment même de leur libération.

Le glucose et le lévulose libérés par hydrolyse à partir du saccharose ne correspondent pas au sucre que nous connaissons à l'état solide et cristallisé. Le glucose, qui se présente directement dans la solution, sera sous forme de glucose *d*. Quand au lévulose, il s'agit à partir du saccharose de ce que l'on a convenu de considérer comme le lévulose instable dont la formule serait nettement différente stéréochimiquement partant de la forme du lévulose stable.

Le saccharose est le seul dioloside non réducteur dont on ait déterminé la structure. Les considérations modernes concernant les sucres nous ont conduits à envisager le saccharose comme formé par le noyau du glucose en structure 1-5 et du fructose en structure 1-4. La molécule de saccharose serait

donc formée par l'association du glucose pyranose et du fructose furanose ; le glucose pyranose est sous la forme *alpha* comme l'ont indiqué *Colin* et *Mlle Chaudun*. Certains auteurs inclinent à penser que le fructose furanose est sous la forme *bêta*.

Le lactose ou sucre de lait se dédouble en glucose et en galactose. Le lactose étant directement réducteur, pour l'étudier il n'est pas besoin de l'hydrolyser. Cependant, si en solution alcaline et neutre il donne aisément un précipité d'oxydule de cuivre, nous devons considérer qu'en solution acide le phénomène pourra être plus compliqué, du fait de ce que l'hydrolyse ne proviendra pas d'une seule molécule de lactose, mais proviendra simultanément du glucose et du galactose libérés par voie d'hydrolyse .

Le maltose est un sucre en C^{12}, directement réducteur qui, par l'hydrolyse acide, donne 2 molécules de glucose. Comme pour le lactose, il y a lieu de s'attendre dans notre dispositif expérimental à assister simultanément à un phénomène d'hydrolyse portant sur le sucre et au phénomène de réduction qui s'ensuivra, relatif tant à la fonction réductrice propre du maltose qu'à la fonction réductrice due à l'apparition d'une molécule supplémentaire de glucose.

Nous avons choisi ces trois bioses à la suite de l'étude préliminaire que nous venons de faire du glucose, du lévulose et du galactose, parce que l'un et l'autre donnent par dédoublement deux molécules de chacun des sucres précédents : saccharose = glucose et lévulose ; lactose = glucose et galactose ; maltose = deux glucoses. Il était intéressant de mettre en rapport l hydrolyse acide de ces bioses simultanément avec la réduction de leur produit pour tenter de se rendre compte de la part qui revient à la molécule réductrice on non initialement et à ses produits de dédoublement. La *figure* 3 représente la réduction du saccharose à 100° dans les conditions expérimentales que nous avons décrites dans des solutions à 2 0/00 et à 5 0/00 . cette réduction est lente. A 5 0/00, la limite au bout d'un temps très long est de 6,2 cm^3 de permanganate de potassium.. Au bout de 5 heures, à 100°, la précipitation de l'oxyde de cuivre produite ne correspond qu'à environ 4 cm^3. Au bout de ce temps, on n'a donc parcouru que les deux tiers de la quantité totale à franchir.

Pour le sucre à 2 0/00, la rapidité relative paraît plus grande. Au bout de cinq heures, on a précipité la quantité correspondant à 2 cm^3 de permanganate pour 2,8 cm^3 à la limite.

La courbe de réduction est très peu cintrée. On pourrait, pour des mesures rapprochées et pour une technique de laboratoire, la considérer comme pratiquement rectiligne.

Le lactose a été étudié aux concentrations 2 ; 5 ; 10 et 20 0/00. On se rend compte par la comparaison des figures que le pouvoir réducteur en solution acide du lactose est considérablement plus petit que celui des sucres en C^6 et que celui

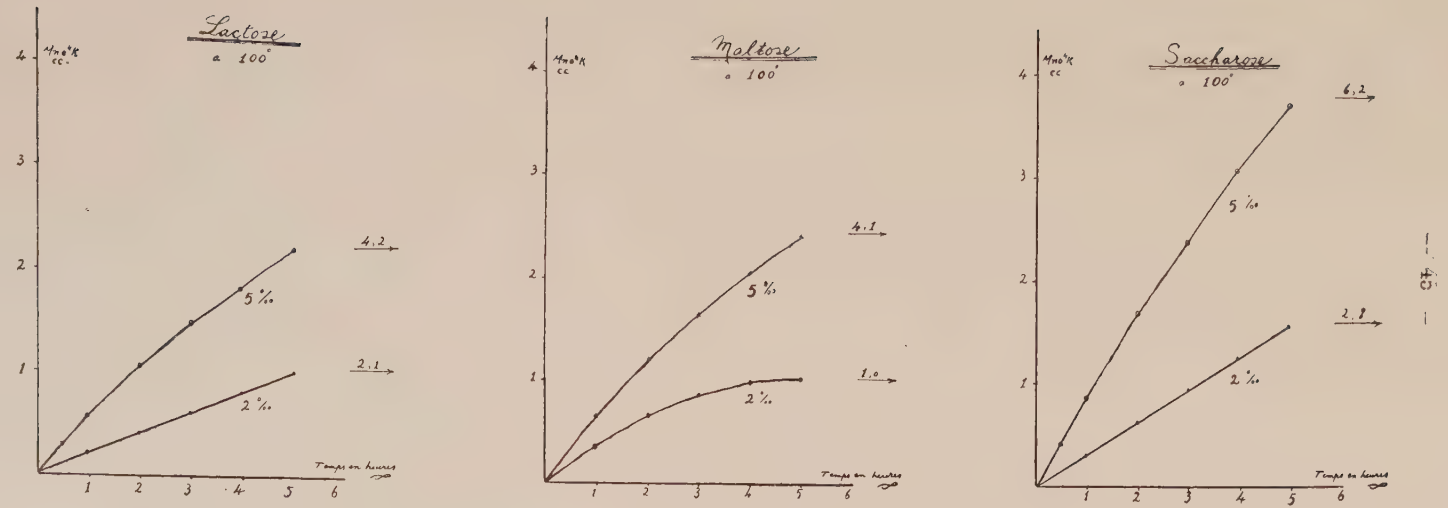

Lactose
à 100°
Mmo°K cc.
4
3
2
1
5 %
2 %
4,2
2,1
Temps en heures
1
2
3
4
5
6
Maltose
à 100°
Mmo°K cc
4,1
1,0
Saccharose
à 100°
6,2
2,8

FIGURE 3

du saccharose. La limite à 100° pour les solutions à 5 0/00 n'est que de 4,2 cm³ et pour les solutions à 2 0/00 de 2,1 cm³. Pour cette dernière concentration, la courbe de réduction est presque absolument rectiligne jusqu'à 5 heures de chauffe.

Le maltose nous a fourni également des courbes de réduction intéressantes. Ici encore, la concentration demande à être poussée jusqu'à 20 0/00 pour présenter une allure assez rapide. Les solutions à 5 0/00 et à 2 0/00 manifestent un pouvoir réducteur relativement faible quoique un peu plus accusé que pour le lactose. La solution à 5 0/00 à la limite, présente une valeur de 4,1 cm³ et à 2 0/00 seulement 1 cm³ de permanganate de potassium. On se rend compte, par ces exemples, que nous retrouvons la même impression que les auteurs dont nous avons analysé précédemment les travaux, à savoir les bioses comme réducteurs en solution alcaline comme le lactose ou le maltose, ou non réducteurs comme le saccharose, présentent *vis à vis de la liqueur de* **Barfoed** *un pouvoir réducteur considérablement diminué.*

Le lecteur se rendra compte aisément de ce fait expérimental important en comparant les figures de la page 45.

Vitesse de réaction. — Après avoir considéré la limite, nous allons maintenant étudier la vitesse de la réaction dans les divers cas dont nous avons exposé précédemment l'étude expérimentale. Les auteurs, *Le Grand*, en particulier, ont trouvé que la vitesse de réaction dépend de la concentration relative des substances en réaction, de la température et de la dilution.

Dans le présent chapitre, nous allons étudier l'influence de la concentration du sucre sur la vitesse de réaction à 100° et en agissant toujours sur la même quantité de liqueur de *Barfoed* : 5 cm3 de liqueur et 5 cm3 de solution sucrée ; seule changera la concentration de la solution sucrée.

Nous verrons plus tard l'influence de la température et de la dilution.

Résultats des calculs. — L'observation des courbes montre qu'elles tendent toutes vers une limite d'une allure régulière. En aucun cas nous n'avons observé l'inversion de la vitesse donnant aux courbes la forme d'un S comme pour la liqueur d'*Ost* et que *Moussa* a interprété comme un effet d'autocatalyse : la réaction d'abord accélérée se ralentissant, la courbe passe par un point d'inflexion puis la vitesse augmente et diminue ensuite jusqu'à zéro.

Rien de tel dans nos réactions, la vitesse diminue toujours régulièrement ; nous allons donc pouvoir chercher par le calcul l'ordre de la réaction.

Appelons au temps t, *x* la quantité d'oxydule de cuivre produite, *a* cette quantité au temps infini.

Si l'on admet que la réaction est du premier ordre, la vitesse de réaction dx/dt est donnée par l'expression classique

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x) \text{ en intégrant } \text{Log}\,\frac{a}{a - x} = k\,t$$

et en logarithmes décimaux $\log \frac{a}{a - x} = K t$

Avec $K = 0{,}4343\ k$ $\quad k = K \times 2{,}3$

Si l'on admet que la réaction est du 2e ordre, on a pour la vitesse $\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^2$ en intégrant $\frac{x}{a(a - x)} = ak t$

Rappelons que dans le cas d'une réaction du premier ordre tout se passe comme si la molécule qui se transforme était en présence d'une quantité de réactifs assez grande pour qu'on puisse la considérer comme constante durant toute la réaction.

Si les molécules réagissantes sont en proportions équimoléculaires, la réaction est du second ordre.

Si le réactif est seulement un peu plus grande quantité que la molécule réagissante, la réaction est intermédiaire entre le premier et le deuxième ordre ; elle se rapproche du premier ordre dans le cas du grand excès.

Voici ce que nous trouvons dans le cas du *glucose à* 5 0/00 :

K représente le coefficient de la vitesse de réaction d'après le calcul dans l'hypothèse d'une réaction monomoléculaire.

k dans l'hypothèse d'une réaction bimoléculaire.

TABLEAU 2

Glucose à 5 0/00

t	*x*	*a-x*	*K*	*k*
0,5	2,50	3,50	0,492	0,244
1	3,17	2,83	0,326	0,186
1,5	3,56	2,44	0,260	0,163
2	2,13	0,225	3,87	0,151
2,5	4,19	1,81	0,208	0,155
3	4,28	1,72	0,180	0,139
3,5	4,45	2,55	0,168	0,137
4	4,60	1,40		0,139
4,5	4,74	1,26		0,136
5	4,83	1,17	0,142	0,136
∞	6	0		

La colonne K montre des chiffres variant toujours en diminuant de 0,942 à 0,192. La réaction ne peut être du premier ordre.

La colonne k offrent des chiffres qui tendent rapidement vers 0,160. Or, on sait que l'erreur est d'autat plus grande que les valeurs de x sont plus petites. Nous admettons donc que la réaction du deuxième ordre avec pour constante de vitesse

$dx/dt = k\,(a - x)^2 \qquad k = 0{,}158$

Pour le *glucose* à 2 0/00 nous avons trouvé les valeurs suivantes :

TABLEAU 3

Glucose à 2 0/00

t	*x*	*a-x*	*k*	*K*
0.5	1,2	2,1	0,392	0,346
1	1,8	1,50	0,343	0,364
1,5	2,14	1,16	0,303	0,370
2	2,38	0,92	0,278	0,391
2,5	2,55	0,75	0,257	0,460
3	2,70	0,60	0,247	0,455
3	2,75	0,51		
4	2,90	0,44		
4,5	2,92	0,38		
5	2,96	0.34	0 197	0,520
∞	0	3,30		

où l'on voit que la valeur de K diminue de 0,392 à 0 197 et que celle de k monte de 0,346 à 0,520.

Nous admettons que la réaction est d'ordre intermédiaire entre le premier et le deuxième ordre avec la vitesse moyenne de K = 0,360.

Cette mesure nous laisse à penser que pour une quantité de glucose encore plus petite nous aurions une meilleure valeur de la constante de vitesse.

Effectivement, la mesure faite avec la solution à 1 0/00 nous a donné

TABLEAU 4

Glucose à 1 0/00

t	*x*	*a/x*	*a/a-x*	*log*	*K*
0,5	0,71	0,99	1,71	0,232	0,464
1	1,11	0,59	2,88	0,460	0,460
1,5	1,32	0,38	4,46	0,650	0,434
2	1,48	0,22	7,70	0,888	0,444
2,5	1,57	0,13			0,451
∞	1.61				
3,5	1,64				
∞	1,70				

Soit une réaction de premier ordre avec la constante de vitesse K = 0,451 et k = 2,3 × K = 1,04.

Nous arrivons donc à ce résultat très important que pour des solutions à 5 0/00 donc 5 cc. renfermant 25 mgr. de glucose

c'est-à-dire de molarité 2,84 M/100 sont mis en présence de 5 cc. de liqueur de **Barfoed** contenant 104 mgr. de cuivre c'est-à-dire de molarité, 3,311 M/10, la réaction est du deuxième ordre c'est-à-dire que tout se passe comme si elle était équimoléculaire quand 12 *atomes de cuivre correspondent à une molécule de sucre*

Quand la molarité de la solution descend à 1,14 M/100 (solution à 2 0/00), 30 atomes de cuivre sont en présence d'une molécule de sucre, la réaction est intermédiaire entre le premier et le deuxième ordre.

Enfin quand la molarité arrive à 0,55 M/100 en sucre (1 0/00) et que 60 atomes de cuivre correspondent à une molécule de sucre, la réaction devient monomoléculaire avec une constante de vitesse qui passe de 0,158 pour la réaction du deuxième ordre à 1,04 pour la réaction du premier ordre.

Chapitre III

ANALYSE MATHEMATIQUE DES TRACES

Pour se faire une idée de la réaction entre les complexes cuivriques et les agents de réduction — en l espèce les sucres — on peut faire diverses hypothèses.

La plus imédiate est de supposer que les complexes cuivriques des acides alcools sont — comme la plupart des complexes cuivriques — des complexes imparfaits, c'est-à-dire que dans la liqueur de *Fehling*, à côté des molécules volumineuses de tartrates complexes de cuivre, de potassium et de sodium, il existe dans la liqueur un petit nombre de molécules de sulfate de cuivre et surtout *d'ions cuivriques*.

On peut donc imaginer le mécanisme suivant : les sucres sont doués par leurs multiples fonctions *alcools* de puissantes propriétés de fixation. *Fleury* et *Courtois* (11) ont montré que l'entraînement des sucres par les hydroxydes des métaux lourds est intense; par la baryte il peut être total. Il est donc vraisemblable d'imaginer la fixation d'un et même de plusieurs atomes cuivriques sur une molécule de sucre qui au moment où elle se brise en fragments, abandonne des électrons aux molécules cuivriques qui se réduisent en cuivreux.

L'expérience montre que cette fixation *doit être massive* car pour que la réduction soit régulière — qu'elle soit instantanée ou non — il faut un grand excès de cuivre. Nous avons rappelé page 35 que dans la réduction de la liqueur de *Fehling*, il faut 5 atomes de cuivre par molécule de sucre ; dans la réduction de la liqueur d'*Ost*, 5 atomes de cuivre ; dans celle de **Barfoed**, 10 atomes de cuivre, dans celle de *Bertrand* 40 atomes de cuivre par molécule de sucre.

Dans la liqueur de *Fehling*, au fur et à mesure de l'addition du sucre, le complexe cuivrique déverse dans la solution des ions cuivriques et il se démolit jusqu'au bout, c'est-à-dire jusqu'à disparition de la teinte bleue, terme choisi pour la fin de la réaction.

La liqueur d'*Ost* peut fonctionner de même ; il est possible d'effectuer la décoloration totale de la liqueur donc tout le passage du cuivre du complexe cuivrique dans le précipité cuivreux.

Pour la liqueur de **Barfoed**, il en est tout autrement ; sauf pour le lévulose à l'ébullition (et encore avec beaucoup de peine), *il est impossible de décolorer la liqueur*. Il semble donc qu'en liqueur acide, la décoloration des ions cuivriques devient

très difficile, sinon impossible Ceci est possible du seul point de vue des réactions rédox, l'abaissement du PH du milieu entraîne un abaissement de la tension rédox totale qui peut être assez grand pour ne plus permettre aux atomes cuivriques d'entrer en réaction.

L'étude physico-chimique de la réduction de la liqueur de *Fehling* entreprise par *Wurtz* (2) a permis d'acquérir ce fait nouveau et inattendu qu'au point de vue de la réaction entre le sucre et le complexe tartrique, la décoloration ne correspond à aucune variation brusque de tension rédox : même en l'absence de cuivre, la réaction continue; le complexe sel de *Segniette* se démolit sous l'effet réducteur du glucose. Or, les tartrates sont des réducteurs eux-mêmes ; nous assistons donc ici à *l'antagonisme de deux réducteurs,* comme nous connaissons en chimie de multiples exemples de l'antagonisme de deux oxydants. Quoiqu'il soit, en l'absence de cuivre, la réaction continue et cela jusqu'à la disparition totale de l'ion tartrique.

Voilà donc notre précédente hypothèse à réviser : sans doute le complexe tartrique intervient directement avec autant de vraisemblance que l'ion cuivrique isolé.

Il serait possible de se faire une idée du mécanisme de la réaction, donc de faire un choix entre ces hypothèses en évaluant l'ordre de réaction.

Le grand excès des ions cuivriques vis-à-vis des molécules de sucre laisserait prévoir une réaction du premier ordre. L'intervention des molécules tartriques laisserait prévoir un ordre plus élevé.

Malheureusement, l'étude de la réduction de la liqueur de *Fehling* en fonction du temps n'a pas été faite : la réduction à 100° est en effet pratiquement instantanée.

Il est possible que la rapidité de cette réduction soit due à la nature de la solution qui étant environ trois fois normale en soude se trouve être à Ph : 14 au moins.

Spengler et *Meyer* (12) se sont proposés d'étudier la réduction de la liqueur de *Fehling* à des températures inférieures au point d'ébullition. Travaillant entre 60 et 70 degrés, ils ont constaté que le sucre interverti peut être dosé, alors que le saccharose présent ne réduit pas. La température optimum pour cette opération peut être choisie selon la durée : 58 à 60 degrés en 8 à 10 minutes ; 67 à 70 degrés en 3 minutes.

Les solutions cuivriques réductibles comme la liqueur d'*Ost* due à un complexe carbonique, bicarbonique, cuivrique de PH probablement voisin de 9 ou la liqueur de **Barfoed** qui fait l'objet du présent travail, de PH voisin de 3 sont caractérisées par le fait fondamental que la *réduction est à marche lente.* Il ne nous est pas permis de dire pour le moment si ce phénomène est dû au PH du réactif ou à la nature du complexe cuivrique. Il est fort possible en effet que les complexes cuivriques,

carboniques ou acétiques libèrent des ions plus aisément que le complexe tartrique. Dans ces conditions, la réduction devrait être plus rapide et non plus lente.

On peut penser alors que c'est la nature même du complexe qui intervient.

Enfin l'argument de l'influence du PH est peut-être le plus vraisemblable : on sait en effet que dans les équilibres rédox, une variation de une unité PH du milieu considéré transporte la courbe de tension de 60 millivolts. Or, si la réaction est instantanée à PH 14, il est possible qu'elle devienne de plus en plus lente vers les PH faibles au point de devenir nulle aux PH très bas : c'est ce qu'un essai grossier permet de supposer : les sels cuivriques en solution acide ne sont pas réductibles. Seules des expériences nouvelles pourront décider entre ces nouvelles hypothèses.

Par contre l'appréciation de *l'ordre de la réaction*, c'est-à-dire du nombre de molécules qui entrent en jeu dans la réaction peut être d'une très utile indication. Or, toute réaction lente se prête très bien à ce genre de calculs.

Nous avons donc étudié ici la réduction lente même à 100°, de la liqueur de **Barfoed** pour en déduire l'ordre de la réaction.

Pour les sucres, le lévulose excepté, la courbe est continue. Les écarts qui peuvent être imputés à de petites erreurs d'expérience ne se produisent que pour quelques points.

Il ne nous a pas été possible même pour le lévulose de diviser le phénomène de réduction en deux stades. Ce qui dans le cas de la liqueur d'*Ost* était un phénomène très apparent (voir Thèse *Moussa*) n'est pas possible ici : nous ne possédons pas assez de points expérimentaux dans le cas du lévulose.

Nous avons donc rectifié les courbes de la manière la plus raisonnable et choisi les valeurs ainsi corrigées pour être soumises aux réductions du calcul.

1° *Etude générale des limites.* — L'allure générale des courbes étant toujours de tendre vers une limite et la connaissance de cette dernière étant nécessaire au calcul, la mesure de la limite a été faite par une expérience spéciale, prolongée sur 10 et même 15 heures à 100°, de façon à ce que nous soyions assurés que la limite est bien atteinte. On trouvera sur nos graphiques les valeurs de ces limites inscrites au-dessus d'une flèche avec la rubrique « Temps infini ».

Afin de donner de l'unité à cette importante considération, nous avons réuni dans le tableau et sur le graphique nos résultats d'expérience. (Tableau 5 et Graphique 4).

Ce graphique nous montre que la limite n'est pas proportionnelle à la concentration du sucre : rappelons que dans nos expériences de 5 cc. de liqueur de **Barfoed**, c'est-à-dire 1,04 mgr. de cuivre sont mis en réaction avec 5 cc. de solution sucrée, c'est-à-dire avec des quantités allant de 2,5 mgr. pour la concentration 0,5 0/00 à 25 mgr pour la concentration 5 0/00.

TABLEAU 5

Limites x = alpha

%	Glucose	Lévulose	Galactose	Saccharose	Lactose	Maltose
5	6	6,4	4,5	6,2	4,2	4,1
2	3,3	3,6	2,68	2,8	2,1	1,0
1	1,7	1,78	1,40			
0,5	0,7	0,70	0,70			
P-R	1	1,1	0,81	0,85	0,63	0.30

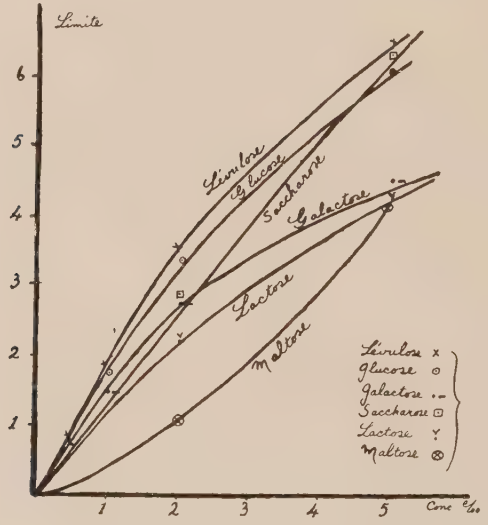


FIGURE 4

Le partage des atomes de cuivre va donc de 12 atomes de cuivre par molécule de sucre à 60 atomes de cuivre par molécule de sucre (pour la solution à 1 0/00).

On voit d'après le graphique que la proportionnalité de la limite avec la concentration, presque vraie pour toute la courbe du saccharose, est valable d'une manière satisfaisante pour tous les sucres jusqu'à la concentration de 2 0/00.

La connaissance de la pente de la droite à l'origine qui jusqu'à 2 0/00 peut être confondue avec les courbes, permet d'exprimer ce que l'on peut désigner comme *le pouvoir réducteur relatif des sucres*. En prenant pour l'unité le pouvoir réducteur du glucose, nous avons trouvé les chiffres inscrits dans la ligne P. R.

TABLEAU 6

Sucre	*Pouvoir réducteur*
Glucose	1
Lévulose	1,1
Galactose	0,81
Saccharose	0,85
Lactose	0,63
Maltose	0,30

2° *Etude générale des vitesses de réaction.* — Nous avons étendu à tous les sucres les calculs dont nous avons donné le détail dans le cas du glucose. Nous renvoyons le lecteur aux graphiques et n'ayant pu faire figurer ici le détail des tableaux soit relatifs aux mesures directes soit établi pour les calculs de la vitesse de réaction.

Nous donnons seulement ici le résultat général contenu dans le tableau suivant :

TABLEAU 7

Sucre	5 0/00		2 0/00	
Glucose	2e/k	0,158	1er/K	0360
Lévulose	2e/k	0,79	1er/K	0,680
Galactose	2e/k	0,57	1er/K	0.550
Saccharose	1er/K	0,072	1er/K	0 064
Lactose	1er/K	0,063	1er/K	0,200
Maltose	1er/K	0,074	1er/K	0,200

On y voit deux colonnes pour les concentrations de 5 0/00 et de 2 0/00.

Comme pour le glucose, les vitesses de réaction des monoses en solution à 5 0/00 sont du deuxième ordre, avec des vitesses allant de 0,158 pour le glucose à 0,57 pour le galactose et 0,79 pour le lévulose ; c'est ce dernier qui est de beaucoup le plus réducteur à la fois par la limite et par la vitesse, c'est donc lui qui a la molécule la plus fragile.

A la concentration de 2 0/00 les réactions sont du premier ordre.

Ceci montre que pour des concentrations relatives de une molécule de sucre pour 30 atomes de cuivre, *la réaction est pratiquement du premier ordre* car le nombre des particules réactives (le cuivre) est grand vis-à-vis de celui des molécules qui se transforment (le sucre).

A notre grande surprise, les bioses à 5 0/00 et à 2 0/00 ont tous des réactions d'oxydation du *premier ordre.* Or, au point de vue de concentration moléculaire, une solution de biose à 5 0/00 se comporte comme une solution de monose à 2,5 0/00 *à condition que l'hydrolyse n'intervienne pas avant la réduction pour dou-*

bler le nombre des molécules actives. Nous arrivons donc à cette conclusion que la réduction passe avant l'hydrolyse; autrement dit, dès l'instant que la molécule se rompt par oxydation, le processus garde un caractère différent pour les cycles simples des monoses et pour les cycles doubles des bioses.

On pouvait penser que les bioses hydrolysés par l'acidité de la liqueur libéreraient deux atomes de monoses ce qui se traduirait pas un accroissement et de la limite et de la vitesse de réaction : or, il n'en est rien : le biose ne s'oxyde pas comme deux monoses — alors même que sa faculté de réduction est bloquée comme dans le saccharose, l'oxydation continue à se poursuivre comme si les deux cycles en s'oxydant, restaient liés.

Que se passe-t-il si au contraire et de propos délibéré nous faisons passer l'hydrolyse avant la réduction ? Nous avons réalisé l'expérience avec une solution de saccharose à 0,375 gr. 0/00 hydrolysée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique à l'ébullition puis après neutralisation admise à réagir sur la liqueur de **Barfoed** : le résultat est frappant : la courbe que nous obte-

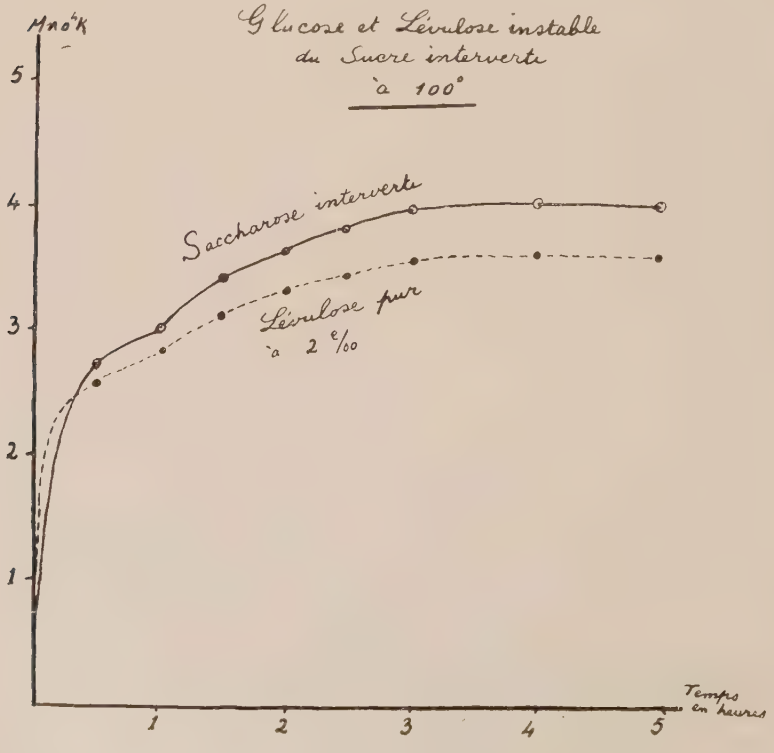


FIGURE 5

nons paraît être l'image fidèle d'une courbe de lévulose : y compris le point de cassure de la courbe : le sucre interverti donne par l'activité de son lévulose et la moindre activité de son glucose comme un tracé légèrement déplacé du lévulose pur : de toute façon *c'est un tracé de monose* alors que le saccharose se comporte comme un biose réducteur, lactose ou maltose.

Or, on sait où placer dans les formules développées des sucres, le groupe réducteur : c'est en général sur le carbone voisin de l'oxygène cyclique. Dans le saccharose il se trouve que ce groupe réducteur étant éthérifié n'existe pas. S'il faut admettre que l'hydrolyse libère ce groupe réducteur, il faut admettre ici que la présence de l'oxydant dans la solution entraîne la démolition de l'un des noyaux *avant sa séparation complète de l'autre*. Il n'est pas déraisonnable d'admettre que c'est le fructofuranose B qui se démolit le premier car nos expériences ont prouvé que c'est le noyau du fructose qui est le plus sensible à l'oxydation par la liqueur de **Barfoed**.

Ce fait que la réaction est du 2e ordre quand une molécule de sucre réagit en face de 12 atomes de cuivre et qu'elle tend vers le premier ordre pour au moins 30 atomes nous paraît capital et montre qu'il ne saurait s'agir ici de réaction du complexe cuivrique sur le sucre; nous inclinons à penser que le sucre peut capter un ou quelques atomes cuivriques libérés dans la liqueur par le complexe et que ce sont ces atomes cuivriques accepteurs d'électrons qui favorisent l'oxydation de la chaîne carbonée sucrée et en produisent la sépration par étages (2 étages pour le lévulose). Ceci s'accorde avec ce fait que la concentration en acétate de cuivre de la liqueur de **Barfoed** ne peut être beaucoup changée. — La solution de sels cuivriques ionisables trop riches au contraire en ions cuivriques ne peut être réduite par les sucres.

QUATRIEME PARTIE

REDUCTION A DIVERSES TEMPERATURES

Chapitre I

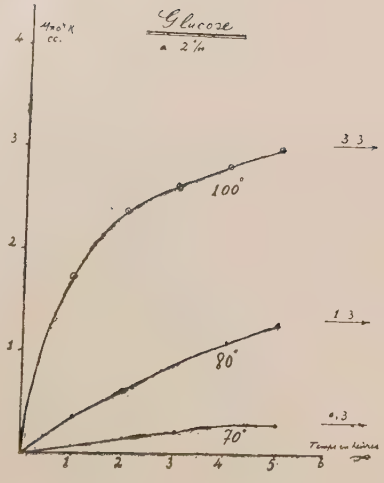
ETUDE DES MONOSES

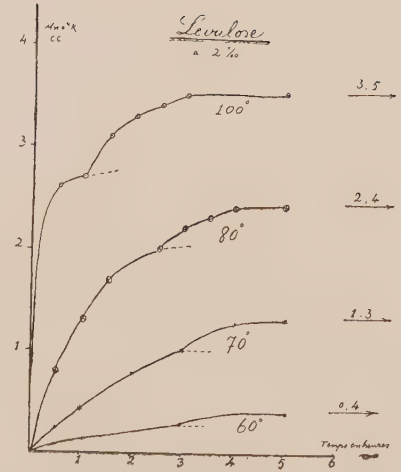
Nous n'avons pas trouvé dans la litérature d'essais à des températures inférieures à 100°. Les auteurs qui nous ont précédés, se sont préoccupés de faire une application pratique à des techniques de différenciation entre les sucres.

Ils n'ont pas, à notre connaissance, procédé à des mesures systématiques pour reconnaître l'effet de températures inférieures à 100°.

Nous avons pensé à poursuivre le problème dans ce sens tout d'abord pour compléter cette étude et en outre, en nous inspirant du travail de *Moussa* qui a observé une influence importante de la température sur la liqueur d'*Ost*.

Le lévulose, pour la liqueur de **Barfoed,** semble, comme nous l'avons vu, quant à la vitesse de réaction et à la forme de la courbe, être le réducteur de choix. C'était déjà le sucre le plus intéressant et le plus important dans la réduction de la liqueur d'*Ost :* complexe carbonique, bicarbonique, cuivrique. Si les modalités de la réduction dans la liqueur d'*Ost* sont très diverses en fonction de la température, il n'en est pas de même avec notre liqueur de **Barfoed.** Nous avons trouvé une évolution régulière; toutes les courbes tendent vers une limite sans accident sauf pour le lévulose et pour le galactose à 80° qui présentent des modifications comparables à celles que *Moussa* avait lui-même déjà observées. La figure 6 représente la réduction obtenue par 5 cm3 de liqueur de **Barfoed** traitée par 5cm3 de solution de glucose, de lévulose et de galactose à 2 %.


Glucose
à 2 %
100°
80°
70°
3.3
1.3
0.3
Temps en heures


Levulose
à 2 %
100°
80°
70°
60°
3.5
2.4
1.3
0.4

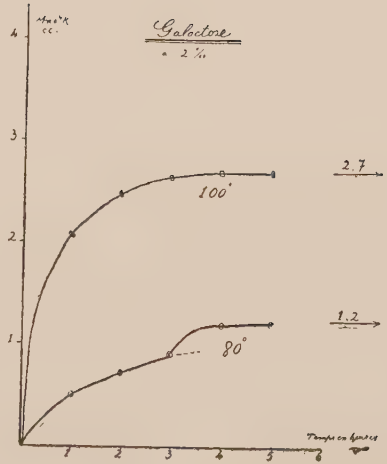

Galactose
à 2 %
100°
80°
2.7
1.2

FIGURE 6

Dans la première figure on voit qu'à 70 ou 80°, la même solution possède un pouvoir réducteur considérablement diminué et qu'en outre, la vitesse de réaction est elle-même considérablement diminuée. A 70°, la limite qui était de 3.3 est tombée à 0,7, et à 80°, la limite qui était de 3,3 et tombée à 1,8.

Pour le lévulose la transformation est aussi apparente; la limite qui était de 3.5 à 100° est tombée successivement à 2,4 à 80°, 1,3 à 70°, 0,4 à 60°. Les vitesses de réaction sont également considérablement diminuées, mais on voit très nettement sur ces graphiques la cassure de la courbe qui peut se produire au bout d'une heure ou au bout de trois heures et dans laquelle il semble bien, qu'à une première réaction se déroulant avec une vitesse déterminée et tendant vers une certaine limite, vient s'ajouter, au bout de ce temps, une seconde réaction apportant une vitesse nouvelle et se déplaçant vers une limite nouvelle.

Nous retrouvons exactement le même processus que dans la réduction de la liqueur d'*Ost* par le lévulose.

La troisième partie du graphique est relative au galactose.

Le tracé à 100° décèle bien une très légère inflexion de la courbe à une heure et demie, mais la variation pourrait être mise sur le compte d'une légère erreur d'expérience. Il n'en est pas de même à la température de 80° où, comme pour le lévulose, nous observons une cassure très nette de la courbe au bout de 3 heures de chauffe.

On voit donc qu'en ce qui concerne cette liqueur, les sucres interviennent avec des personnalités véritablement très tranchées et on comprend que les précédents auteurs aient pu être attirés par ces propriétés spéciales pour en tirer des techniques de différenciation analytique entre les sucres.

En étudiant le lévulose, *Moussa* avait trouvé que cette forme — en présentant deux stades successifs — peut s'expliquer par la superposition de deux processus d'oxydation, l'un apartenant au sucre lui-même, l'autre appartenant à des substances encore réductrices produites par sa dégradation.

Nous pouvons nous poser le même problème en ce qui concerne le lévulose et d'après ce que nous pouvons constater sur nos graphiques, en nous donnant les valeurs les plus raisonnables pour la limite supposée de la première partie de la réduction ainsi que le point de départ de la seconde réduction, tirer des tableaux de chiffres qui nous permettront d'évaluer la vitesse et la limite dans chacune de ces deux opérations successives.

A 100°, nous admettons que la première branche aurait comme limite 2,9 et la seconde branche 0,7, donnant un total de 3,6.

Nous comptons l'origine des temps pour la première courbe au début de mesures ou, pour la seconde courbe à partir de la cassure. Cette manière de voir est sans doute discutable. On pourrait penser que deux formes de sucre, présentes simultanément dans la liqueur, se réduisent individuellement avec des

vitesses différentes. Or, on ne comprendrait pas pourquoi ces deux formes pouvant exister aussi pour le glucose, on n'observe qu'un seul tracé continu et non pas deux tracés successifs.

Il nous paraît préférable d'admettre que la quantité de substance mise en jeu dans la seconde réaction se trouve en trop faible proportion dans la première partie pour en affecter sensiblement la marche.

Nous décomposons donc à 100°, à 80° et à 70° les courbes en deux parties dont nous représentons la marche par les tableaux ci-dessous :

TABLEAU 8

Courbe 1		*Courbe* 2	
à 100°			
t_1	x_1	t_2	x'_2
0,5	2,6	0,5	0,39
1	2,7	1	0,45
∞	2,9	1,5	0,60
		2	0,68
		∞	0,70
Courbe 1		*Courbe* 2	
à 80°			
t_1	x_1	t_2	x_2
0,5	0,8	0,5	0,18
1	1,4	1	0,25
1,5	1,7	1,5	0,30
2	2	∞	0 30
∞	2,1		
Courbe 1		*Courbe* 2	
à 70°			
t_1	x_1	t_2	x'_2
0,5	0,23	0.5	0,11
1	0,41	1	0 16
1,5	0,60	1,5	0,19
2	0,77	2	0 20
2,5	0,86	∞	0 20
3	1		
∞	1,12		

Si nous réduisons ces courbes et calculons les vitesses de réaction par les techniques classiques, nous arrivons aux résultats suivants :

— les réactions paraissent être du premier ordre et les vitesses obtenues sont les suivantes :

TABLEAU 9

t	100°	80°	70°
k_1	1,4	0,48	0,22
k_2	0,53	0,80	0,35

C'est-à-dire qu'en exprimant la température en degrés absolus et la vitesse de réaction suivant la lettre K = 0,4342 k.

TABLEAU 10

T	373	353	343
K_1	6,2 10^{-1}	2,13 10^{-1}	0,98 10^{-1}
K_2	3,55 10^{-1}	3,55 10^{-1}	1,55 10^{-1}

Le résultat de ce calcul est que , conformément à ce que nous pouvons voir directement sur les graphiques, la vitesse de réaction de la première partie K_1 dépend beaucoup de la température, celle de la seconde partie, K_2 en dépend bien moins.

Quant aux limites tirées des graphiques le plus raisonnablement possible, nous avons trouvé que jusqu'à 80° les limites L_1 et L_2 peuvent être considérées comme proportionnelles à la température. A 100°, la limite s'écarte beaucoup comme nous l'avons observé page 60.

TABLEAU 11

t	l_1	l_2	*limite totale*
100°	2,9	0,7	3,6
80°	2,10	0,3	2,4
70°	1,12	0,2	1,32
60°	0,30	0,1	0,4

Il y aurait lieu donc d'envisager l'existence du pouvoir réducteur spécifique en fonction de la température. Le problème que nous tenterons de résoudre plus loin n'est pas susceptible de géner l'application de nos chiffres car — sauf pour le lévulose que nous avons rencontré présentant un phénomène appréciable et à peu près le seul dont la courbe soit décomposable en deux parties — à peine peut-on en douter pour la courbe du glucose à 5 0/00 et à 100° et, comme nous venons de le dire, pour celle du galactose à 80°.

Influence de la température. — La constante de vitesse est, d'une manière générale considérablement modifiée par l'élévation de la température, ce qui se traduit par une augmentation considérable de la vitesse de réaction.

Tous les ordres de réaction sont modifiés de la même manière et la loi représentée par la formule suivante exprime cette variation :

$$\log \frac{K1}{K2} = A \frac{T1 - T2}{T1\ T2}$$

dans laquelle K1 et K2 sont les vitesses de réaction respectives pour les températures T1 et T2. **A** est une constante qui, pour presque toutes les réactions étudiées, se place entre les deux limites de 2.000 à 4.000.

Nous avons appliqué cette loi à plusieurs rapports tirés de nos mesures et nous sommes arrivés au tableau suivant :

TABLEAU 12

k_2	= 0.80	à	*T*1	353°	*A*
	= 0 35		*T*2	343°	3070
k_1	= 0.48	à	*T*1	353°	4080
	= 0.22		T2	343°	
k_1	= 1,4	à	*T*1	373°	
	= 0,48		*T*2	353°	3040

dont nous avons tiré la documentation suivante : la constante **A** se place entre 300 et 4000; elle est donc bien de l'ordre de grandeur attendu.

Chapitre II

ETUDE DES BIOSES

Le faible pouvoir réducteur des bioses nous a contraint à beaucoup augmenter la concentration et le résultat exprimé par le graphique 7 est très net : dès la température de 80°, la réduction par des solutions à 20 0/00 (donc dix fois plus concentrées) devient très faible et très lente.

Ici encore, le saccharose se comporte comme un biose : l'hydrolyse vraie ne se produit pas ; qu'on veuille bien comparer à celles-ci les courbes de réduction du glucose et surtout du lévulose à 2 0/00 et à 80° (page 60).

L'impossibilité de connaître les limites nous a empêché de déterminer l'ordre de la réaction ; d'ailleurs le grand nombre de molécules de sucre ne peut qu'élever l'ordre de la réaction, ce qui est sans intérêt.

Il reste de ces mesures sur le comportement des bioses à 80° qu'elles corroborent entièrement ce que nous avons dit du mécanisme de l'oxydation des bioses.

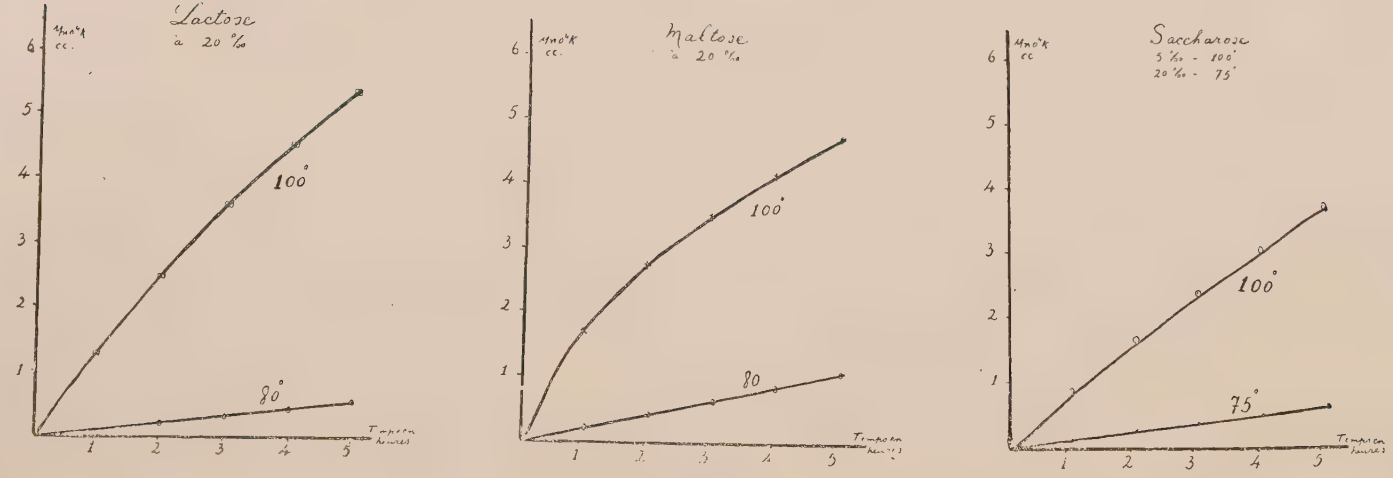

Lactose
à 20 %
100°
80°
Maltose
à 20 %
100°
80
Saccharose
5 % - 100°
20 % - 75°
100°
75°

FIGURE 7

CINQUIEME PARTIE

RESULTATS GENERAUX

Chapitre I

LE POUVOIR REDUCTEUR SPECIFIQUE DES SUCRES EN LIQUEUR ACIDE

La diversité d'action des liqueurs oxydantes sur les sucres réducteurs se manifeste d'une manière directe par l'évaluation de ce que nous pouvons appeler le pouvoir réducteur spécifique relatif.

Nous prenons comme type le glucose pour diverses raisons : facilité d'obtenir du glucose pur, excellente aptitude de réaction, etc...

Si nous comparons les pouvoirs réducteurs spécifiques des sucres que nous avons étudiés au moyen de la liqueur de *Fehling*, soit en l'employant directement, soit dans le dispositif de *Bertrand*, soit au moyen de mesures électrométriques à la suite de *Wurtz*, nous obtenons les résultats du (tableau 12) où l'on voit que, selon la technique, selon l'emploi, le pouvoir réducteur spécifique s'exprime par des chiffres parfois assez variables.

Considérant la liqueur de *Fehling* comme le type des liqueurs oxydantes des sucres à PH très élevé, nous constatons que le glucose et le lévulose ont approximativement le même pouvoir réducteur. Il en est de même pour l'arabinose. Quant au galactose, mesuré à la liqueur de *Fehling*, son pouvoir réducteur spécifique est 1,07. Il paraît donc plus réducteur que le glucose.

En mesure électrométrique, ce pouvoir réducteur n'est plus que 0,77, donc seulement les 3/4 de celui du glucose.

TABLEAU 13

POUVOIRS RÉDUCTEURS SPÉCIFIQUES RELATIFS

LIQUEUR	Glucose	Levulose	Galactose	Saccharose	Lactose	Maltose	REMARQUES
Fehling	1	1,09	1,075	0	0,715	0,877	Ebullition
Bertrand	1	1	0,95	0	0,71	0,550	10 mgr.
	1	1	0,95		0,71	0,555	20 —
	1	1	0,96		0,72	0,579	30 —
Wurtz	1	1	0,77	0	0,676	0,556	Electrométrie
Ost	1	2,8	1,34	0	0,83	0	55° 1 h.
	1	2,0	1,27		0,82	0,64	55° 1 h. ½
Barfœd	1	1,1	0,85	0,81	0,63	0,30	Ebullition 2 °/₀₀ 5 heures

Pour le lactose et pour le maltose, les écarts sont assez nettement accusés. Pour ce dernier sucre, en particulier, la liqueur de *Fehling* directe donne 0,877 comme pouvoir réducteur spécifique. D'après la méthode de *Bertrand*, de 0,55 à 0,58 selon la concentration, c'est-à-dire selon le nombre de mgr. mis en jeu (10-30 mgr. chaque) et d'après les mesures électrométriques 0,556.

Passons maintenant à une liqueur oxydante à un PH beaucoup plus bas : la liqueur d'*Ost* (PH approché : 9). Une grande différence se manifeste en faveur du lévulose dont le pouvoir réducteur spécifique peut devenir 2 et même 2,8 fois plus grand que celui du glucose. La mesure étant faite à 55° et au bout de temps variables, soit une heure, soit une heure et demie ; le galactose voit aussi son pouvoir réducteur spécifique considérablement augmenté : 1,3.

Enfin, le lactose et le maltose ont des pouvoirs réducteurs spécifiques plus faibles que le glucose. Comme pour les liqueurs précédentes, le cas du maltose est remarquable et vaut d'être noté : aucune réduction ne se présente au bout de la première

heure. Son pouvoir réducteur spécifique est donc nul, mais une heure et demie après, quand la réduction s'est déclenchée, il prend la valeur 0,64.

Nous allons maintenant exposer les résultats que nous avons obtenus. D'après les chiffres des auteurs, le pouvoir réducteur spécifique pour la liqueur de **Barfoed** — le glucose étant pris pour unité — nous connaissons la valeur pour le maltose seulement qui est de 0,572. A notre connaissance, les autres sucres n'ont pas été étudiés. Les présentes mesures nous permettent de remplir cette lacune et voici les chiffres que nous proposons : prenant pour le glucose la valeur 1, nous trouvons 1,1 pour le lévulose, 0,85 pour le galactose.

Le saccharose, qui n'était pas réducteur jusqu'à PH 9, le devient puisqu'il est hydrolysé du fait de l'acidité de la solution. Son pouvoir réducteur spécifique est 0,81.

Le lactose et le maltose possèdent l'un et l'autre des pouvoirs réducteurs spécifiques relatifs assez bas : 0,63 et 0,30.

Sous ce rapport, nos mesures concordent parfaitement avec celles des auteurs : *Le Grand*, en particulier, a imaginé des techniques analytiques de façon à doser, au moyen de la liqueur de **Barfoed,** le glucose et le maltose existant simultanément dans une liqueur alimentaire : les jus qui servent en brasserie par exemple.

Nous assistons donc à d'importantes variations du pouvoir réducteur, mais il ne nous paraît pas possible de préciser, pour le moment, si ce qui intervient au premier chef est la nature de l'action oxydante ou le PH de la solution où il agit. Il faudrait pouvoir trouver, pour trancher cette question, une substance formant un complexe cuivrique capable d'être réduite pour des valeurs très diverses du PH. Nous n'avons pas encore rencontré une substance présentant de telles propriétés.

Chapitre II

LES VITESSES DE REDUCTION COMPAREES DES DIVERS SUCRES

Ce qui différencie les liqueurs d'*Ost* et de **Barfoed** de la liqueur de *Fehling* est, comme nous l'avons fait observer plusieurs fois déjà, que ce sont *des liqueurs à réduction lente*

La réduction à 100° par la liqueur de *Fehling* est pratiquement instantanée, c'est-à-dire que la précipitation de l'oxydule de cuivre suit d'une manière immédiate et très rapide l'affusion de sucre dans la liqueur. Inversement, la liqueur sucrée étant mise, d'une manière massive, en présence de la liqueur de *Fehling*, la réduction totale se produit instantanément ; le précipité d'oxydule de cuivre se forme et la réaction est terminée.

En fait, si l'on regarde les choses de très près, on constate que des variations, petites d'ailleurs mais notables, se produisent si, à 100°, le contact entre la solution sucrée démolie par la liqueur cuivrique oxydante persiste pendant un certain temps.

C'est la raison pour laquelle dans la méthode de *Bertrand*, l'ébullition doit être prolongée pendant un temps qui doit être toujours le même, c'est-à-dire : 3 minutes.

Par conséquent, si par la liqueur de *Fehling* à 100° la réaction se comporte comme réaction instantanée, en fait, et pour de petites variations, elle reste encore fonction du temps.

Il semble que dans les produits de dégradation des sucres pour lesquels le pouvoir réducteur important de la fonction aldéhyde ou de la fonction cétone ont produit leur effet de réduction du sel cuivrique en sel cuivreux d'une manière brutale et rapide tout en produisant la rupture de la chaîne carbonée-sucrée, il peut se trouver dans les produits de dégradation des corps à petit nombre d'atomes de carbone et possédant encore un pouvoir réducteur notable mais agissant d'une manière lente.

En ce qui concerne la liqueur d'*Ost* et la liqueur de **Barfoed**, le temps intervient alors comme facteur essentiel.

La lenteur de la réduction peut servir, pour l'une et l'autre de ces liqueurs, de moyen d'action pour effectuer

des dosages comparatifs à condition de bien préciser à la fois les conditions expérimentales de concentration, de température et de durée.

Rappelons, à ce propos, les prescriptions de *Salagni* et *Fineschi* pour le dosage du fructose en présence du glucose : deux heures et demie à la température de 48°5 avec la liqueur d'*Ost*, et les prescriptions de *Le Grand* pour le dosage du glucose en présence du maltose : technique de *Bertrand* mais avec la liqueur de **Barfoed** et tables spéciales de conversion de l'oxydule de cuivre obtenu en mgr. de glucose.

Cela est dû à ce que les sucres réduisent ces liqueurs avec des vitesses qui leur sont propres ; une seule pour la plupart des sucres ; une succession de vitesses dans le cas particulier du lévulose.

Il est remarquable que la réduction en deux temps observée par *Moussa* avec les liqueur d'*Ost* se soit manifestée également en deux temps avec la liqueur de **Barfoed**. Il y a là un phénomène véritablement explicable : en faisant l'hypothèse suivante, renouvelée d'ailleurs du travail de *Moussa*, le lévulose se réduit avec une certaine vitesse en donnant un corps **A** qui jouit encore de propriétés réductrices. Ce dernier s'accumule dans la solution au fur et à mesure que le lévulose initial diminue. La réduction du corps **A** s'amorce à son tour, elle se poursuit suivant un rythme et suivant une vitesse propre à ce corps, et aboutit finalement à des substances non réductrices. La limite de la réaction est alors atteinte.

SIXIEME PARTIE

RECHERCHE D'UN COMPLEXE REDUCTIBLE EN MILIEU FORTEMENT ACIDE

Dans la réduction si variée par les sucres des liqueurs cuivriques, interviennent deux facteurs : d'une part, la nature du complexe, d'autre part, le PH de la solution.

Il nous est impossible de dire, pour le moment, quel est celui d'entre eux qui est le plus important.

Nous avons cherché, pour avoir quelque idée sur ce point, s'il était possible d'obtenir un complexe réductible en milieu fortement acide.

Quand on prend un sel de cuivre ordinaire, tel que le chlorure ou le sulfate cuivrique, ces substances ne sont pas directement réductibles : le glucose n'agit pas ; on est de toute nécessité obligé de s'adresser à un complexe. C'est donc de ce côté que nous avons poussé des recherches en nous adressant tout d'abord au complexe glycoborique.

La glycérine en présence d'acide borique accroît considérablement l'acidité de ce dernier corps. La composition qui donne l'acidité la plus élevée, correspond au mélange suivant : 8 molécules de glycérine pour une molécule de borate de soude à 10 H^2O. Nous avons donc pris 10 gr. de glycérine qui correspondent à 5,17 gr. de borate de soude, nous avons fait dissoudre, puis, après avoir précipité de l'hydrate cuivrique en faisant agir la soude sur du sulfate de cuivre et en lavant soigneusement le précipité gélatineux formé, nous avons obtenu une solution de glycoborate cuivrique de couleur verte sur laquelle nous avons essayé la réduction par le glucose.

Tout d'abord, ce complexe à basse température est stable, mais si l'on fait bouillir, il se décompose en laissant se précipiter un oxyde de cuivre noir. La liqueur se décolore et laisse une solution très faiblement colorée en bleu.

Dans cette solution il y a encore une proportion de cuivre assez notable et nous avons essayé l'action du sucre réducteur sur le glycoborate de cuivre après ébullition.

En faisant bouillir l'ensemble pendant longtemps (huit heures) nous avons pu obtenir une réduction. Le PH du milieu ainsi obtenu est de 3,7. Nous n'avons pas gagné grand'chose sur la liqueur de **Barfoed** et nous obtenons une solution qui est trop pauvre en cuivre pour permettre des études systématiques. Nous avons donc abandonné cet essai pour en faire un autre avec l'acide trichloracétique agissant sur l'hydrate de cuivre, de façon à donner un complexe de trichloratesulfate de cuivre ; il s'est montré également sans résultat avec ou sans présence de glycérine.

Complexe salicylé. — Parmi les sels ou acides capables de donner des complexes par formation de sels doubles, un exemple bien connu est l'acide salicylique. Avec ce sel nous avons tenté de rechercher un complexe de salicylate cuivrique fortement acide et réductible. Il nous a fallu tout d'abord préparer le salicylate cuivrique.

Pour cela, nous sommes partis de la réaction de l'aldéhyde salicylique sur l'acétate de cuivre ; on opère dans l'alcool à 50° en mettant en présence ces deux substances en quantité stœchiométriques. Pour cela, nous avons pesé 3,55 gr. d'acétate de cuivre que nous avons dissous dans un peu d'alcool à 50°, puis nous avons ajouté 4,3 gr. d'aldéhyde salicylique dissous dans le reste d'alcool à 50°, nous avons mélangé les solutions dans un flacon bien bouché et nous avons agité à la machine pendant longtemps. La liqueur verte laisse précipiter une substance cristallisée de teinte vert de gris dont la quantité augmente peu à peu avec le temps.

Quand le précipité de salicylate cuivrique est pratiquement terminé on le jette sur un filtre et on le lave successivement avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther.

Pour le conserver, on le garde desséché après séjour dans un dessicateur à acide sulfurique. Le salicylate de cuivre aurait pour formule

FIGURE 8

Nous avons tenté de dissoudre cette substance fort peu soluble dans l'eau, par divers dissolvants. Nous n'avons pas obtenu de solvant massif ; nous avons pensé alors à nous aider de l'aptitude de l'acide salicylique à donner des sels complexes avec les salicylates.

Pour cela, nous avons pris un gramme de salicylate cuivrique, un gramme d'acide salicylique que nous avons traités au

mortier en présence d'eau jusqu'à dissolution ; on arrive dans ces conditions à obtenir une solution à 1 % de complexe salicylate cuivrique.

Si sur ce complexe on fait agir du glucose, la réduction se produit au bout d'un temps de l'ordre de deux heures de séjour au bain-marie. Nous avons mesuré l'acidité approchée de la solution, nous avons constaté qu'elle est voisine de zéro. *Nous avons obtenu un salicylate cuivrique complexe à PH très bas réductible par le glucose.*

Le précipité que l'on obtient d'oxyde de cuivre n'est pas rouge vif, mais possède une teinte rouge foncé comme l'oxydule de cuivre ordinaire Cu^2O. Il est soluble dans une solution de sulfate ferrique et on peut en faire l'objet d'un dosage par une technique dérivée de la méthode de *Bertrand.*

En prenant 5 cc. de solution complexe, 5 cc. de glucose à 5 0/00, correspondant à 5 mgr. de cuivre, nous avons obtenu un précipité soluble dans le sulfate ferrique et correspondant à 0,4 cc. de permanganate de potassium après avoir maintenu l'ensemble pendant une heure au bain-marie.

Si l'on prolonge la durée de séjour au bain-marie, au bout de deux ou trois heures, si l'on jette le précipité sur un filtre et si l'on cherche ensuite à redissoudre le précipité noir dans le sulfate ferrique, on obtient une coloration présentant une vive couleur violette. Nous y voyons là le résultat d'une réaction du sel ferrique sur le salicylate. Par conséquent, ceci nous montre qu'au bout d'un temps de séjour trop prolongé à l'ébullition ce n'est pas l'oxyde de cuivre simple qui se forme mais, un précipité d'acétate basique.

Nous avons eu, de ce fait, déjà un exemple dans le cas de la liqueur de **Barfoed** où il était bien recommandé d'opérer dans des conditions telles que la liqueur ne s'appauvrisse pas en acide acétique sous peine de voir se précipiter, à côté de l'oxydule de cuivre, un précipité d'acétate basique.

Nous aurions bien voulu pouvoir continuer ces recherches, mais les sucres nous ont fait défaut et nous avons été obligés de suspendre nos investigations. Nous pensons cependant qu'en poursuivant les recherches dans cette voie, il serait possible d'obtenir, à PH très bas, un complexe réductible et de permettre d'étendre le domaine de recherche sur l'influence du PH lors de la réduction des sels cuivriques par les sucres.

CONCLUSION

Nous avons systématiquement étudié l'influence de la concentration, de la température et de la nature des sucres sur la liqueur réductrice acide de **Barfoed** à Ph : 3.

Plus simple dans son fonctionnement que la liqueur d'*Ost* (complexe carbonique bicarbonique cuivrique), l'acétate de cuivre acétique de **Barfoed** nous a permis de mesurer pour 3 monoses (glucose, levulose, galactose) et pour les 3 bioses correspondants (saccharose, lactose et maltose) les limites et les vitesses de réaction.

La connaissance de la limite a permis d'apporter quelques chiffres de plus dans le tableau des pouvoirs réducteurs spécifiques des sucres.

L'ordre de la réaction a été déterminé : ce sont des réactions du premier ordre quand au moins 30 atomes de cuivre cuivrique sont en jeu pour une molécule de sucre ; il semble donc que ce sont les atomes cuivriques modérément libérés par le complexe qui, fixés par la molécule de sucre en entraînent la rupture par échelons (2 pour le lévulose).

Dans cette région de PH acide, le saccharose non réducteur en liqueur d'*Ost* ou en liqueur de **Barfoed** tamponnée par le glycocolle (PH 8 à 9) devient réducteur, mais il se comporte comme un biose ayant tous les caractères du lactose et du maltose. Ceci montre qu'à ce Ph : 3 tout au moins, l'oxydation passe avant la réduction : la courbe de réduction par le sucre interverti s'apparente immédiatement aux monoses.

Nous avons réuni un faisceau d'observations cohérentes et nous pensons avoir introduit quelques idées nouvelles dans la si complexe question du mécanisme réducteur des sucres.

Vu, Clermont-Ferrand, le 10 juin 1942.

Le Président du Jury,
Ch. LAPP.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 10 juin 1942.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 12 juin 1942.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
A. DANJON.

BIBLIOGRAPHIE

1) MOUSSA. — Thèse Ph. Strasbourg 1941
2) WURTZ. — Thèse Ph. Strasbourg 1939.
3) WURMSER. — Oxydation et réduction (Pr. Int. de Fr. Ed.)
4) BARFOED. — Organische analyse qualitative P. 221.
5) MOESCHER. — Berichte der deustsche chemisten t. x. (1877) p. 2.235.
6) RUIZAND. — Journal Pharm. et Chimie (6) t. I. p. 232.
7) SEIBEN. — Zeitschrift der Vereins für die Rubenzucker x t. XXXIV, p. 835.
8) LE GRAND. — Anal. de Ch. anl. S 2, tome 3 1931, p. 240.
9) MORGENSTERN. — Bull. Ass. des Chimistes 1935, p. 143.
10) GROSSEFILLEY. — Bull. Ass. des Chimistes 1935, p. 142.
11) FLEURY et COURTOIS. — Journal de Pharm. et de Chimie 816-932 p. 97 et 145.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 13

PREMIERE PARTIE. — *Pouvoir réducteur des sucres.*

Chapitre I. — Les liqueurs oxydantes des sucres..... 15
Fehling 16
Ost .....
Barfoed .....
Chapitre II. — Les réactions d'oxydo-réduction et le PH. 19
Chapitre III. — Différences entre les sucres. Pouvoir réducteur spécifique et tracé des courbes en liqueur d'Ost.. 21
Chapitre IV. — Sucres évolués et non évolués..... 25

DEUXIEME PARTIE. — *La liqueur de Barfoed.*

Chapitre I. — Composition 27
Chapitre II. — Technique d'emploi 31
Chapitre III. — Le thermostat et les tubes..... 33
Chapitre IV. — Projet de travail..... 37

TROISIEME PARTIE. — *Réduction à* 100°.

Chapitre I. — Etudes des Monoses..... 39
Chapitre II. — Etude des Bioses..... 43
Chapitre III. — Analyse mathématique des tracés..... 51

QUATRIEME PARTIE. - *Réduction à diverses températures.*

Chapitre I. — Etude des Monoses 59
Chapitre II. — Etude des Bioses 65

CINQUIEME PARTIE. — *Résultats généraux.*

Chapitre I. — Le pouvoir réducteur spécifique en liqueur acide 67
Chapitre II. — Les vitesses de réduction comparées des divers sucres 71

SIXIEME PARTIE. — *Recherche d'un complexe réductible en milieu fortement acide*..... 73

CONCLUSION..... 77